

Información Importante

La Universidad de La Sabana informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad de La Sabana.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento para todos los usos que tengan finalidad académica, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le de crédito al documento y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, La Universidad de La Sabana informa que los derechos sobre los documentos son propiedad de los autores y tienen sobre su obra, entre otros, los derechos morales a que hacen referencia los mencionados artículos.

BIBLIOTECA OCTAVIO ARIZMENDI POSADA
UNIVERSIDAD DE LA SABANA
Chía - Cundinamarca

**DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS DE PROCESO Y RENDIMIENTO
DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITES DE COCINA USADOS, CON BASE EN
META-ANÁLISIS**

JOSÉ ALCIDES SÁNCHEZ TORRES

**UNIVERSIDAD DE LA SABANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN DISEÑO Y GESTIÓN DE PROCESOS
CHÍA, CUNDINAMARCA
2014**

**DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS DE PROCESO Y RENDIMIENTO
DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITES DE COCINA USADOS, CON BASE EN
META-ANÁLISIS**

JOSÉ ALCIDES SÁNCHEZ TORRES

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Diseño y Gestión de Procesos

Énfasis en Bioprocesos

DIRECTORES

Dra. Ruth Yolanda Ruiz Pardo.

MSc. Leonardo José González

UNIVERSIDAD DE LA SABANA

FACULTAD DE INGENIERÍA

MAESTRÍA EN DISEÑO Y GESTIÓN DE PROCESOS

CHÍA, CUNDINAMARCA

2014

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

DEDICATORIA

A mi esposa Martha Lucia y a mis hijos María Alejandra, Martha Juliana y David José, por su continuo apoyo y aceptación de que el tiempo dedicado al estudio contribuye al mejoramiento personal y de la familia.

Las oportunidades del hombre están limitadas sólo por su imaginación

Charles F. Kettering

AGRADECIMIENTOS

A Dios porque me ha dado vida para cumplir este propósito de mejoramiento personal.

A mi familia, en especial a mi esposa que me animó todos los días para lograr el objetivo.

A los profesores Ruth Yolanda Ruiz Pardo, Leonardo José González y Edgar Benítez, por su apoyo, orientación y aportes realizados para el desarrollo de este proyecto.

A mis amigos y compañeros de la Universidad de la Sabana con quienes trabajé con entusiasmo y me acompañaron durante este proceso de aprendizaje.

RESUMEN

Utilizando la metodología del Meta-análisis, se realizó el análisis y la combinación de resultados de estudios independientes con el fin de obtener modelos que establecen la relación entre parámetros de proceso y rendimiento de Biodiesel a partir de aceites de cocina usados, utilizando un catalizador básico (KOH o NaOH) y metanol. El rendimiento máximo (95,1 %) obtenido con el modelo, con catalizador hidróxido de Potasio, corresponde a la Concentración de Catalizador (%peso): 0,88; Relación Molar alcohol–aceite: 7,6 y Temperatura de reacción ($^{\circ}$ C): 50,6. El rendimiento máximo (89,7 %) con catalizador hidróxido de Sodio corresponde a la Concentración de Catalizador (%peso): 1,14; Relación Molar alcohol–aceite: 8:1; Temperatura de reacción ($^{\circ}$ C): 61,9; Tiempo de Reacción (minutos): 52,5. En ambos casos la ecuación cuadrática es la que mejor se ajusta y los coeficientes de las variables que tienen mayor significancia en el modelo son los términos cuadráticos de la Concentración y la Relación Molar Alcohol-Aceite.

También se encontró que es necesario profundizar en el efecto de la composición y la concentración de los ácidos grasos (saturados e insaturados) de la materia prima, para explicar las diferencias entre estudios, que han sido realizados en condiciones similares pero que reportan resultados diferentes.

Palabras clave: Aceite de fritura usado, Biodiesel Meta-análisis, Parámetros de Proceso, Modelos.

ABSTRACT

Using the methodology of the Meta-analysis, a study was realized to evaluate and integrate results of independent studies in order to obtain models who established relations between process parameters and yields of Biodiesel produced with Used Frying Oil with a basic catalyst (KOH or NaOH) and methanol. The Maximum yield (95,1 %) was obtained with potassium hydroxide: 0,88 % (weight) as Concentration of Catalyst, methanol/oil molar ratio of: 7,6 and Reaction Temperature of 50,6 ° C. The maximum yield (89,7 %) with Sodium hydroxide as catalyst corresponds to 1,14 % (weight) as Concentration of Catalyst , methanol/oil molar ratio of 8:1; Reaction Temperature of 61,9 ° C and Reaction time of 52,5 minutes. In both cases the quadratic equation has the better adjustment and the coefficients of the variables that have major significance in the model are the quadratic terms of the Concentration and the methanol/oil molar ratio.

According with the analysis it is necessary to evaluate with more detail the effect of the composition and the concentration of the fatty acids (saturated and unsaturated) of the raw material, as an option to explain the differences between studies, which have been realized in similar conditions but report different results.

Key Words: Used frying oil, Biodiesel, Meta-analysis, Process Parameters, Models.

Tabla de contenido

1.	INTRODUCCIÓN.	1
2.	OBJETIVOS.	4
2.1	Objetivo General.....	4
2.2	Objetivo Especifico.	4
3.	ESTADO DEL ARTE.....	5
3.1	Producción de biodiesel a partir de aceite fresco y usado.....	5
3.2	Catalizadores utilizados.	7
3.3	Mejoras en desarrollo.	8
3.4	Inconvenientes y ventajas en manejo de aceites usados.	9
3.5	Pregunta de Investigación.	9
4.	MARCO TEÓRICO	11
4.1	Generalidades sobre la Materia Prima y Biodiesel.	11
4.2	Reacciones para Obtención de Biodiesel.	12
4.3	Catalizadores Básicos y su impacto en la Transesterificación.....	13
4.4	Variables de Proceso que afectan la reacción de Transesterificación.	14
4.4.1	Tipo de alcohol.	15
4.4.2	Relación molar alcohol – aceite.....	15
4.4.3	Temperatura.	15
4.4.4	Tipo de Catalizador y Concentración.....	16
4.4.5	Tiempo de reacción.	17
4.4.6	Velocidad de Mezcla – Agitación.....	17
4.4.7	Ácidos Grasos Libres (AGL).	17

4.4.8	Humedad.	18
4.4.9	Variable de respuesta.	19
4.5	Meta-análisis en la investigación.....	19
4.5.1	Definición Meta-análisis.	20
4.5.2	Técnicas Estadísticas a utilizar.	21
4.5.3	Metodología Superficie de Respuesta.....	23
4.5.4	Criterios estadísticos para evaluar el Modelo... ¡Error! Marcador no definido.	
4.5.5	Herramienta Estadística (software).....	24
5.	METODOLOGÍA.	26
5.1	Etapas Preliminares.	26
5.2	Recopilación de información para el Proyecto.	26
5.3	Evaluación de la Información.	28
5.4	Selección de Estudios y Extracción de datos.	30
5.5	Realización de Meta-análisis.	31
5.6	Desarrollo modelo matemático.....	32
5.7	Validación Modelo Propuesto.	33
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	34
6.1	Recopilación de información.	34
6.2	Evaluación de la Información.	43
6.2.1	Experimentos con Aceite de cocina Usado.	46
6.2.2	Experimentos con Aceite de cocina Crudo.....	65
6.3	Selección de Estudios y Extracción de datos	82
6.4	Análisis Homogeneidad de Varianzas.....	85
6.5	Desarrollo y Evaluación de Modelos propuestos.	86

6.5.1	Modelo Atapour –Oliveira.....	87
6.5.2	Modelo Atapour – Yuan.	94
6.5.3	Mansourpour y Charoenchaitrakool.	97
6.5.4	Comparación datos y tendencias de modelos base con datos de Otros estudios103	
6.6	Discusión de Resultados.	111
7.	CONCLUSIONES.....	116
8.	PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN.....	119
9.	BIBLIOGRAFÍA.	120
10.	ANEXOS.....	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de la transesterificación de triglicéridos con metanol para producir ésteres de metilo grasos ácidos	13
Figura 2. Metodología para definir el modelo.....	27
Figura 3. Distribución de estudios realizados según origen	37
Figura 4. Rango de rendimientos de biodiesel según Tipo de Aceite	39
Figura 5. Rendimientos reportados según Investigador	40
Figura 6. Rendimientos reportados según Tipo de Catalizador	41
Figura 7 – Rendimiento Biodiesel (%) vs Cantidad de Metanol (% peso)	56
Figura 8 – Efecto de la temperatura sobre el tiempo de reacción.....	60
Figura 9. Diagrama de Caja y Bigotes. Residuales de Modelo Original Atapour - Oliveira ..	88
Figura 10. Curva Probabilidad de Residuales - Modelo Ajustado Atapour – Oliveira.....	89
Figura 11. Valor Calculado vs. Predicho Modelo Ajustado Atapour -. Oliveira.....	90
Figura 12. Modelo Atapour-Oliveira. Temperatura (°C) vs. Concentración de catalizador (%peso).	92
Figura 13. Modelo Atapour-Oliveira. Temperatura (°C) vs Relación Molar Alcohol-Aceite	92
Figura 14. Modelo Atapour-Oliveira. Temperatura (°C), Tiempo de Reacción (minutos) ..	93
Figura 15. Modelo Atapour-Oliveira. Concentración de Catalizador(%peso), vs. Relación Molar Alcohol-Aceite	93
Figura 16. Diagrama de caja de Bigotes - Atapour - Yuan KOH.....	95
Figura 17. Curva Probabilidad de Residuales Modelo Ajustado Atapour – Yuan.....	96
Figura 18. Diagrama de caja de Bigotes - Mansourpour y Charoenchaitrakool.	98
Figura 19. Curva Probabilidad de Residuales - Modelo Ajustado Mansourpour y Charoenchaitrakool	99
Figura 20. Valor Calculado vs. Predicho Modelo Ajustado Mansourpour y Charoenchaitrakool	100
Figura 21. Modelo Mansourpour y Charoenchaitrakool. Temperatura (X1) (°C) vs. Concentración de catalizador (x3) (%peso).....	102

Figura 22. Modelo Mansourpour y Charoenchaitrakool.....	102
Figura 23. Modelo Mansourpour y Charoenchaitrakool. Relación molar alcohol- aceite (X2) vs. Concentración de catalizador (X3) (% peso)	103

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 - Criterios para evaluar bondad del ajuste con NSE ..	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 2 - Información básica evaluada en los estudios para la base de datos.....	29
Tabla 3 - Investigaciones realizados con aceite de cocina con Modelo estadístico.....	35
Tabla 4 - Investigaciones realizados con aceite de cocina con Modelo estadístico.....	36
Tabla 5 - Composición de aceites usados.....	42
Tabla 6 - Composición de aceites puros o refinados.....	42
Tabla 7 - Variables evaluadas en la investigación y el tipo de diseño de experimentos.....	44
Tabla 8 - Valores óptimos definidos en cada investigación.	45
Tabla 9 - Análisis Varianza F-max de Hartley.....	85
Tabla 10 - Prueba de Bartlett.....	85
Tabla 11 - Prueba de Bartlett.....	86
Tabla 12 - Análisis Varianza Modelo Atapour –Oliveira.	87
Tabla 13 - Análisis Varianza Modelo Ajustado Atapour –Oliveira.....	88
Tabla 14 - Análisis Varianza Modelo Original Atapour –Yuan.....	94
Tabla 15 - Análisis Varianza Modelo Ajustado Atapour – Yuan.....	95
Tabla 16 - Análisis Varianza Modelo Original Mansourpour y Charoenchaitrakool.	97
Tabla 17 - Análisis Varianza Modelo Ajustado - Mansourpour y Charoenchaitrakool.....	98
Tabla 18 - Comparación datos calculados Modelo con datos de otras investigaciones -.	106
Tabla 19 - Comparación datos calculados con Modelo con datos otras investigaciones - Catalizador KOH.....	109

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1 - Modelo Superficie de Respuesta – Atapour - NaOH	131
Anexo 2 -Modelo Superficie de Respuesta – Atapour - KOH	133
Anexo 3 – Modelo Superficie de Respuesta – Betiku	135
Anexo 4 – Modelo Superficie de Respuesta – Oliveira - NaOH	137
Anexo 5 – Modelo Superficie de Respuesta – Yuan - KOH	139
Anexo 6 – Modelo Superficie de Respuesta – Charoenchaitrakool - KOH	141
Anexo 7 – Modelo Superficie de Respuesta – Mansourpour – KOH	143
Anexo 8 – Modelo Superficie de Respuesta – Atapour+Oliveira - NaOH.....	145
Anexo 9 – Modelo Superficie de Respuesta –Ajustado Atapour -Oliveira - NaOH	147
Anexo 10 – Modelo Superficie de Respuesta Atapour - Yuan - KOH	149
Anexo 11 – Modelo Superficie de Respuesta –Ajustado Atapour - Yuan - KOH	151
Anexo 12 – Modelo Superficie de Respuesta – Mansourpour Charoentarikool - KOH ...	153
Anexo 13 – Modelo Superficie de Respuesta Ajustado	155

1. INTRODUCCIÓN.

La energía está asociada al desarrollo y al movimiento del mundo, pero en la actualidad existe preocupación por la disponibilidad de los combustibles fósiles, por el incremento en su precio y por la emisión de contaminantes que ellos causan, en especial al ser utilizados en el sector transporte. Actualmente existe una tendencia hacia el uso de fuentes de energía que reduzcan la presión sobre los combustibles fósiles y reduzcan el impacto sobre el ambiente; muchos gobiernos han promovido el uso de estas nuevas fuentes de energía y han emitido leyes para reglamentar su uso. En Colombia, el uso de Biocombustibles es obligatorio y está reglamentado por medio del Decreto 4892 de 2011, con el propósito de asegurar que los combustibles entregados al usuario final contengan un porcentaje mínimo de Biocombustibles.

Uno de los combustibles que se ha incluido en la canasta energética mundial y se está utilizando para suplir los combustibles fósiles es el Biodiesel, producto obtenido a partir de aceites vegetales y animales. Este combustible es biodegradable, no tóxico y tiene bajas emisiones comparado con el diesel del petróleo (Meher, Dharmagadda y Naik, 2006); adicionalmente, al buscar una opción que reduzca el costo de utilizar aceites vegetales vírgenes como materia prima para obtener el biodiesel, se ha investigado la obtención del combustible a partir de aceites comestibles que han sido usados en procesos de cocción (Shahid & Jamal, 2011) y de otras materias primas no utilizadas en la cadena alimenticia (Akhihero, et. al., 2013; Anya, et. al., 2012; Borugadda & Goud, 2012). Los aceites de cocina usados son una materia prima muy atractiva porque no hacen parte de la cadena de alimentación, son de bajo costo y su procesamiento ofrece una opción para reducir el vertimiento de estos aceites usados (Kraemer et al, 2010).

La forma más común de obtener Biodiesel a partir de aceites vegetales es la transesterificación, que es una reacción catalizada que involucra el aceite vegetal y un alcohol para producir ésteres de ácido graso (Zhang et al., 2003). Los triglicéridos son los principales componentes del aceite vegetal y son convertidos a diglicéridos y luego a monoglicéridos y glicerina; en cada reacción se libera una molécula de metil-éster. Existen varios procesos para obtener el biodiesel, utilizando catalizadores básicos, ácidos, enzimáticos, homogéneos o heterogéneos, en combinación con varios tipos de alcoholes (Enweremadu & Mbarawa, 2009).

Las variables que afectan el proceso de transesterificación son: el tipo de alcohol, la relación molar alcohol/aceite, la temperatura de reacción, la formulación y concentración del catalizador, el tiempo de reacción, la agitación; cuando se consideran aceites usados como materia prima, la presencia de humedad y de ácidos grasos libres (AGL) se convierten en factores relevantes (Refaat, 2010 y Savaliya et al., 2013). Las investigaciones han sido realizadas, en su gran mayoría, a nivel de laboratorio y con condiciones particulares definidas para el experimento propuesto por cada investigador; por lo general no existe un modelo asociado a los resultados, en las investigaciones realizadas en años anteriores al año 2007.

Las investigaciones realizadas sobre la producción de Biodiesel son numerosas, pero no se ha realizado un estudio sistemático que evalúe su integración y analice los diferentes datos experimentales con el fin de obtener información cuantitativa consolidada sobre el proceso de interés.

Para obtener información cuantitativa que permita cumplir los objetivos del proyecto se utilizará la técnica del Meta-análisis, que es el análisis sistemático de un conjunto de investigaciones con hipótesis comunes, para integrar resultados y generar información cuantitativa (Manso, Cruz-lemus, Genero, & Piattini, 2008). El Meta-análisis es una técnica muy utilizada en estudios médicos, sociales, psicológicos, ecológicos y de ingeniería de sistemas, pero es una concepción novedosa para aplicar en este proyecto. Es de resaltar que los investigadores en muy pocas ocasiones generan idénticas respuestas a las mismas

preguntas, por ello es necesario sintetizar los resultados de múltiples estudios para alcanzar una conclusión general y encontrar la dirección a seguir (Lei, Peng, Tian y Sun, 2007).

De acuerdo con lo anterior, el proyecto propone utilizar el Meta-análisis para establecer la relación entre los parámetros de proceso y el rendimiento de obtención de Biodiesel, de manera particular cuando se utilizan Aceites de cocina usados o de desecho, Metanol y catalizadores homogéneos básicos.

Para evaluar los modelos obtenidos se utilizarán varios criterios estadísticos y se complementará el análisis con la comparación de los valores calculados a partir de los modelos propuestos, con datos de investigaciones recopiladas durante la fase de recolección de información, en las cuales no se consideró la generación de un modelo.

2. OBJETIVOS.

2.1 Objetivo General.

Determinar la relación entre parámetros de proceso y el rendimiento en la producción de Biodiesel a partir de aceites de cocina usados, utilizando un catalizador básico (KOH o NaOH) y metanol en reactores por lotes, mediante la consolidación de los estudios realizados sobre el proceso.

2.2 Objetivo Específico.

- Establecer la relevancia de los parámetros que afectan el rendimiento de la producción de biodiesel, con base en técnicas de Meta-análisis y considerando los estudios existentes sobre los parámetros de operación: Temperatura de reacción, Relación alcohol/aceite, Cantidad de catalizador, Tipo de alcohol y Tipo de catalizador.
- Proponer un modelo matemático que explique en qué medida cada variable afecta el rendimiento de Biodiesel, con base en las conclusiones del Meta-análisis.

3. ESTADO DEL ARTE.

3.1 Producción de biodiesel a partir de aceite fresco y usado.

Existen muchas investigaciones sobre la producción de Biodiesel a partir de aceites vírgenes y usados, sin embargo para las condiciones que son de interés en el presente estudio (aceite de cocina usado, catalizador básico -KOH o NaOH- y metanol), el número de estudios con información estadística de soporte es limitado.

En las investigaciones revisadas se ha encontrado que el grado de importancia de las variables que afectan la transesterificación es diferente de acuerdo con los resultados presentados, por ejemplo la relación molar alcohol/ aceite y la temperatura de reacción pueden ser las variables más importantes (Demirbas, 2005), o en otro caso se consideran la relación molar alcohol/ aceite, la temperatura de reacción, la velocidad de agitación y concentración de catalizador como variables que afectan la reacción (Hossain & Al-Saif, 2010). A partir del año 2008 ha incrementado el desarrollo de modelos y análisis estadístico para soportar los resultados de la experimentación.

A continuación se presentan los resultados de estudios realizados con aceite de cocina usados:

- Dias, Alvim-Ferraz, y Almeida (2008) realizaron un estudio para comparar la producción de Biodiesel a partir de aceite de cocina usado con el obtenido a partir de aceites vírgenes de girasol y soya, utilizando varios catalizadores básicos. Los rendimientos alcanzados fueron 92% para el aceite usado y de 97% para los otros aceites. Encontraron que el catalizador básico KOH es menos eficaz que el de sodio y que una concentración de 0,8 % en peso de NaOH es la recomendada para la obtención de biodiesel con calidad requerida.
- Hoque, Singh, y Chuan (2011) analizaron los efectos de los parámetros de proceso en la producción de Biodiesel a partir de aceite de cocina usado, y encontraron que los parámetros óptimos para la máxima producción de Biodiesel eran los siguientes: relación

metanol/aceite 6:1, concentración de catalizador 1.25 % de peso respecto al aceite, temperatura de reacción de 65°C, tiempo de reacción de 2 horas y velocidad de agitación de 150 revoluciones por minuto. La máxima producción de Biodiesel en las condiciones óptimas fue 88.3 %.

- Hossain & AL-Saif (2010) encontraron que el más alto rendimiento de Biodiesel (99,6 %) fue obtenido a partir de aceite de soya usado, en condiciones de relación volumétrica de aceite/ metanol de 1:6, 1% en peso de catalizador KOH, temperatura de reacción de 40° C y 320 revoluciones por minuto como velocidad de agitación. Adicionalmente, concluyeron que el rendimiento de Biodiesel a partir de aceite de soya usado es similar al obtenido a partir de aceite de soya virgen con las mismas condiciones, pero que hay una diferencia considerable en los rendimientos, cuando se usan alcoholes diferentes (Etanol, Butanol), obteniendo el rendimiento más alto con Metanol. El rendimiento con NaOH como catalizador fue inferior al obtenido con KOH y la calidad del Biodiesel obtenido con los dos tipos de aceite tiene pequeñas diferencias en viscosidad, índice ácido y contenido de metales.

- Hossain y Boyce (2009) investigaron la producción de Biodiesel a partir de aceite de girasol puro y de desecho, con relaciones volumétricas de aceite/metanol desde 4:1 a 1:6, con NaOH y KOH como catalizadores básicos. El máximo rendimiento obtenido fue de 99,5 %, con relación volumétrica alcohol/aceite de 6:1, 1% en peso de catalizador KOH, temperatura de reacción 40°C, velocidad de mezcla 320 rpm y tiempo de reacción de 3 horas, concluyendo además que no hay diferencias significativas en la producción de Biodiesel a partir de las dos corrientes analizadas y que a concentraciones de catalizador superiores a 0,5%, el incremento en el rendimiento no es significativo.

- Leung y Guo (2006) utilizaron tres tipos de catalizadores básicos para evaluar aceite de canola virgen y aceite usado, este último recolectado en restaurantes chinos. Resaltan que la obtención de biodiesel depende de las características físicas y químicas de la materia prima, que se requiere suficiente tiempo de reacción para permitir la realización completa de la reacción y que las variables operacionales que mostraron más

influencia en la formación del éster fueron la cantidad de catalizador y la relación alcohol/aceite. Los rendimientos obtenidos fueron 85,3 % (peso) con NaOH y 86% con KOH, con la siguientes condiciones de operación: temperatura 70 °C, tiempo de reacción 30 minutos y relación molar Metanol/aceite 7.5:1.

- Yuan et al., (2008) estudiaron el aceite de canola de desecho con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL) como materia prima para obtención de biodiesel, utilizaron un pretratamiento para reducir los AGL y luego un proceso de transesterificación alcalino; el diseño factorial diseñado fue 2^4 . Los resultados mostraron que la concentración del catalizador y el tiempo de reacción son las condiciones limitantes.

3.2 Catalizadores utilizados.

La producción de Biodiesel por medio del procedimiento de transesterificación requiere el uso de catalizadores para que ocurra la reacción más rápidamente y con altos rendimientos, porque el catalizador incrementa la superficie de contacto y en consecuencia la rata de reacción y los rendimientos (Abbaszaadeh et. al., 2012).

Los catalizadores pueden ser ácidos, básicos, enzimáticos y son clasificados como homogéneos o heterogéneos (Nurfitri et al., 2013; Sivasamy et al., 2009). La selección del catalizador apropiado es de fundamental importancia en el diseño de un proceso de transesterificación y en la actualidad se están realizando investigaciones en este campo para reducir el costo y superar los inconvenientes que presentan los catalizadores usados comúnmente (Borges & Díaz, 2012; Math et al., 2010).

Los catalizadores básicos tienen velocidad de reacción alta, mayor que los catalizadores ácidos, pueden formar jabones, que dificultan la separación posterior afectando el rendimiento del producto y requieren condiciones menos exigentes de operación que los catalizadores ácidos. Debido a que los catalizadores básicos son menos corrosivos que los catalizadores ácidos, son preferidos para la producción a nivel industrial.

En lo posible los catalizadores deben ser anhidros para evitar que se produzcan reacciones secundarias, como la de saponificación, que reduce el rendimiento del proceso y su

selección depende de la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite, para evitar que se neutralice con el catalizador y se formen también jabones (Alsoudy, Thomsen, & Janajreh, 2012).

Los catalizadores homogéneos ácidos han demostrado que son adecuados para la transesterificación de aceites de cocina usados, con alto contenido de ácidos grasos libres, sin embargo, también presentan algunos defectos como el requerir alta relación alcohol a ácidos grasos libres, alta concentración de catalizador y alta temperatura. La reacción es relativamente lenta y el catalizador termina en los subproductos causando serios problemas de separación (Enweremadu & Mbarawa, 2009).

Los catalizadores enzimáticos llamaron la atención de los investigadores desde hace diez años debido a los problemas de procesamiento que se presentan en las etapas posteriores a la transesterificación, en donde se generan aguas residuales y se tiene la dificultad de recuperar glicerol, que afectan el costo de producción y generan problemas ambientales. A pesar de que su uso trae ventajas, están en proceso de desarrollo para optimizar el costo, la velocidad de reacción y evitar la desactivación de la enzima (Lam et al., 2010)

A nivel industrial la mayoría de las plantas de procesamiento de Biodiesel están generalmente diseñadas para operar con catalizadores básicos homogéneos. Hidróxido de Sodio y de Potasio son los catalizadores tradicionales, con preferencia por el de Potasio debido a que los jabones de Potasio son más blandos que los de Sodio y por tanto no taponan el fondo de los equipos de separación y se remueven con mayor facilidad. El uso de metóxidos se está incrementando, con la ventaja sobre los hidróxidos, que reducen las reacciones secundarias como la saponificación y tienen mejores rendimientos, pero con la desventaja que son más costosos (Thamsiriroj & Murphy, 2010).

3.3 Mejoras en desarrollo.

Además de las investigaciones sobre catalizadores con mejor desempeño para la producción de Biodiesel, se están realizando investigaciones para mejorar el rendimiento,

reducir los tiempos de reacción y los requerimientos de catalizador. Las tecnologías consideradas implican cambios en la forma de agitar, calentar y en la cinética de reacción; para ello se utilizan microondas, ultrasonido, condiciones de Presión y temperatura supercríticas. En el caso del uso de microondas, el tiempo de reacción se reduce de horas a unos pocos minutos o segundos y en el caso de condiciones supercríticas no se requiere catalizador (Demirbas, 2002; Fan, 2008; Liao & Chung, 2011; Santos et al., 2009; Shahid & Jamal, 2011; Ramachandran et al. 2013).

3.4 Inconvenientes y ventajas en manejo de aceites usados.

El uso de aceites gastados contribuye a reducir la carga contaminante que se descarga al medio ambiente, reduce costos de materia prima y permite obtener productos amigables con el ambiente reduciendo consumo de combustibles fósiles. A pesar de las ventajas ambientales y de costo que presenta el uso de aceites comestibles usados en la producción de Biodiesel, se presentan inconvenientes para el uso de aceites gastados relacionados con la logística para recolección de aceite usado e información de calidad, segregación, almacenamiento y trasiego, que afectan la escala de producción, la homogeneidad y calidad de la materia (Cerveró et al., 2008; Ramos et al., 2013; Parida, et al., 2011; Kumaran et al., 2011).

3.5 Pregunta de Investigación.

Existe una gran cantidad de investigaciones sobre la producción de Biodiesel a partir de aceite crudos o refinados, pero en razón de su alto costo en los últimos años se han realizado investigaciones para producir Biodiesel a partir de aceites usados en fritura. Los resultados de las investigaciones no han sido evaluados o integrados para establecer el efecto de las variables sobre el proceso de transesterificación y por ello el propósito de la

presente investigación es utilizar una metodología que orienta en la integración de estudios independientes para responder a la siguiente pregunta de Investigación:

¿COMO AFECTAN LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EL RENDIMIENTO DE BIODIESEL CUANDO SE OBTIENE A PARTIR DE ACEITE DE COCINA USADOS ?

El resultado de la investigación permitirá identificar los efectos comunes entre los diferentes estudios y evidenciar las diferencias, a partir las cuales se pueden proponer nuevas investigaciones que orienten hacia la mejora del proceso de transesterificación de aceites usados.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Generalidades sobre la Materia Prima y Biodiesel.

Se entiende por Biodiesel al combustible procesado que es derivado de fuentes biológicas y tiene propiedades similares al Diesel obtenido de fuentes fósiles; también es definido, por la organización de clientes del mundo (WCO), como una mezcla de esteres monoalquílicos de cadena larga de ácidos grasos derivados de aceites vegetales o grasas animales, el cual es un combustible renovable para uso en máquinas diesel y que cumple con las especificaciones ASTM D6571 (Refaat et al., 2008).

El Biodiesel puede ser obtenido a partir de diferentes aceites vegetales como canola, girasol, palma, soya y algodón y por lo general el costo de estos aceites es alto debido a su uso como alimento o materia prima (Yusuf et al., 2011). Como una fuente alterna para reducir el costo de producción de biodiesel se ha investigado el uso de aceites de cocina utilizados y se ha encontrado que el producto obtenido a partir de ellos es de buena calidad, dándole validez a su consideración como fuente potencial en reemplazo de aceites vírgenes (Hossain, Boyce, Salleh, & Chandran, 2010).

Los aceites utilizados para fritura sufren alteraciones significativas pero pueden ser adaptados para obtención de biodiesel. Al cocinar con aceite se transfieren compuestos solubles y agua de los alimentos al aceite y al mismo tiempo, los productos freídos absorben una parte del aceite circundante. Los nuevos productos formados durante la fritura son polímeros, dímeros, triglicéridos oxidados (hidroperóxidos, aldehídos y cetonas), así como diglicéridos y ácidos grasos (Çaylı & Küsefoğlu, 2008). Debido a estos cambios y a la calidad del aceite usado, por lo general se requieren algunos pretratamientos antes de utilizarlos para la producción de Biodiesel (Berrios et al., 2010).

En Colombia, la industria de aceites y grasas utiliza aceite de palma (71%), aceite de soya (22%), palmiste y girasol (7%). De los productos mencionados, el cultivo de Palma de aceite es el de mayor importancia en términos de área, producción y rendimiento en el país. En el año 2006, la industria de aceites comestibles demandó el 90% (390 mil toneladas) de las 433 mil toneladas de Aceite crudo de palma consumidas por la Industria Nacional (Orozco, 2009).

El Biodiesel obtenido a partir de aceites usados cumple con las normas de calidad (ASTM D6751 y EN 14214) para este combustible (Hossain et al., 2010); este producto también se ha probado solo o mezclado con combustible fósil en máquinas de combustión interna, con buenos resultados desde el punto de vista operacional y ambiental (Encinar, et al., 2005; Hirkude, et al., 2013; Li et al., 2012; Meng, et al., 2008) .

4.2 Reacciones para Obtención de Biodiesel.

La transesterificación es la tecnología más común para producir Biodiesel partir de aceites (Abbaszaadeh et al., 2012) y se realiza mediante la reacción de un aceite con un alcohol para formar ésteres y glicerol; para completar la reacción, la estequiometria requiere una relación molar de alcohol a aceite de 3:1. En la práctica, para tener una alta producción de éster, la proporción utilizada es más alta que el valor estequiométrico debido a que la reacción es reversible y el alcohol de exceso es usado para orientar equilibrio hacia la obtención de los productos (Enweremadu & Mbarawa, 2009). Por lo general, un catalizador es usado para mejorar la velocidad de reacción y la producción.

Los métodos utilizados para la producción de biodiesel a partir de aceite de cocina usado son similares a los de procesos de transesterificación convencionales. La selección de un proceso particular depende de la cantidad de contenido de ácido graso libre (AGL) y de agua en el aceite de cocina usado (Math et al., 2010).

En la Figura 1 se presenta el esquema de la transesterificación con metanol; en la reacción los triglicéridos son convertidos a diglicéridos y luego a mono glicéridos y glicerina y en cada reacción se libera una molécula de metil-éster.

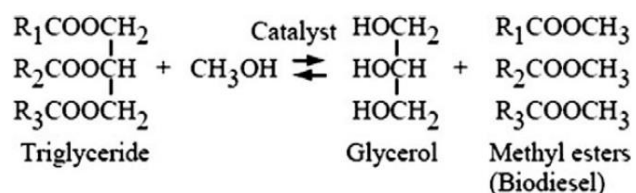


Figura 1. Representación esquemática de la transesterificación de triglicéridos con metanol para producir ésteres de metilo grasos ácidos

Fuente: (Keera, El Sabagh, & Taman, 2011). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst

Es de resaltar que durante la reacción de transesterificación también se presentan dos reacciones secundarias que son la hidrólisis de metilésteres o saponificación de triglicéridos y la neutralización de los ácidos grasos libres, que afectan el rendimiento de Biodiesel (Guo, 2005).

4.3 Catalizadores Básicos y su impacto en la Transesterificación.

Como se mencionó anteriormente los catalizadores utilizados para la producción de Biodiesel se pueden agrupar en catalizadores básicos, ácidos, enzimáticos, homogéneos o heterogéneos (Enweremadu & Mbarawa, 2009). Los catalizadores más comunes son homogéneos alcalinos, como el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio porque son capaces de promover la reacción de manera eficiente con temperaturas relativamente bajas. Catalizadores homogéneos ácidos y catalizadores heterogéneos (sólidos) son usados en menor grado menor (Sivasamy et al., 2009).

El uso de catalizadores básicos con aceites de cocina usados está limitado porque los ácidos grasos libres en el aceite reaccionan con dichos catalizadores y forman jabón reduciendo la eficiencia del catalizador; el jabón, a su vez incrementa la viscosidad y forma geles que reducen el rendimiento del éster y dificulta la separación del glicerol. (Marchetti, 2012, Enweremadu & Mbarawa, 2009).

Debido a que los catalizadores básicos tienen limitaciones para la reacción de esterificación en razón a la sensibilidad que tienen a la pureza de los reactantes y a la presencia de agua y ácidos grasos libres, se han utilizado catalizadores ácidos, que son menos sensibles a los AGL y son mejores catalizadores que los básicos, para valores de ácidos grasos libres mayores a 1 %. (Freedman et al., 1984). Los catalizadores ácidos son también utilizados para realizar reacciones de esterificación que reducen la concentración de AGL, con el fin de adecuar la materia prima para realizar la transesterificación con catalizadores básicos.

Para efectos de esta investigación se han seleccionado los catalizadores homogéneos básicos NaOH y KOH, porque son los más utilizados a nivel industrial, son baratos, operan a presión ambiente y temperaturas poco exigentes, no requieren gran cantidad de energía y las tasas de reacción son mayores respecto a los catalizadores ácidos (Lam & Lee, 2011).

4.4 Variables de Proceso que afectan la reacción de Transesterificación.

Las variables que afectan el proceso de transesterificación son: el tipo de alcohol, la relación molar alcohol/aceite, la temperatura de reacción, la formulación y concentración del catalizador, el tiempo de reacción, la agitación; en el caso de los aceites usados la presencia de humedad y de ácidos grasos libres son importantes y direccionan hacia la necesidad o no de pretratamiento antes de la reacción para la obtención de biodiesel (Refaat A. , 2010) (Freedman & Reedman, 1984).

4.4.1 Tipo de alcohol.

La transesterificación de triglicéridos se realiza con alcoholes como Etanol, Metanol, Propanol y Butanol, con buenos resultados. Metanol y Etanol son los alcoholes más comúnmente usados, pero es preferido el Metanol debido a su bajo costo (Demirbas, 2005) y a sus ventajas físicas y químicas (alcohol polar y de cadena corta), porque la reacción es más rápida con alcoholes de bajo peso molecular (Alsoudy et al., 2012).

La investigación será orientada al análisis de estudios que utilizan Metanol con alcohol para la reacción.

4.4.2 Relación molar alcohol – aceite.

La relación estequiometría es importante para asegurar una buena conversión hacia Biodiesel, por ello las experiencias con relaciones alcohol – aceite inferiores a 3:1, generalmente reportan rendimientos muy bajos (Agarwal et al. 2011; Karnwal et al., 2010; Hossain & Mekhled, 2010). Adicionalmente, se ha encontrado que existe un valor máximo, a partir del cual el rendimiento disminuye; en muchos estudios el valor óptimo es reportado como 6:1 (Banerjee & Chakraborty, 2009; Ma, L.D. & Milford, 1998). Algunos investigadores han observado que a altas relaciones alcohol- aceite, se requiere un mayor tiempo en la etapa de separación de Biodiesel - Glicerol. El exceso de metanol dificulta la decantación por gravedad, de manera que el rendimiento aparente de ésteres decrece debido a que parte del glicerol puede permanecer en la fase del Biodiesel; ello se debe a que el metanol, con un grupo polar hidroxilo puede trabajar como un emulsificador (Rashid & Anwar, 2008).

4.4.3 Temperatura.

Aunque la reacción puede ser realizada a temperatura ambiente, el proceso es influenciado por esta variable. Según Cvengroš y Cvengrošová (2004), la temperatura de reacción ideal es cerca al punto de ebullición del alcohol, sin embargo se pueden usar diferentes temperaturas de acuerdo con las propiedades físicas y químicas del aceite usado. Varios estudios reportan valores entre 50 °C y 70 °C como el rango de temperatura

recomendable para obtener los mejores rendimientos de Biodiesel (Meng et al. 2008); también se ha reportado que con temperaturas superiores a 70 °C hay una ligera reducción en conversión (Phan & Phan, 2008). De acuerdo con Agarwal et al. (2011), altas temperaturas pueden originar bajos rendimientos por la aceleración de la reacción de saponificación de triglicéridos y también porque la mayor parte del alcohol, a dichas temperaturas permanece en la fase de vapor; como el metanol (con punto de ebullición normal 64.7 °C) en fase de vapor no favorece la conversión, en el laboratorio este hecho se mitiga utilizando un condensador de reflujo, permitiendo que una temperatura de 70 °C pueda ser tomada como la temperatura óptima. En el caso de aceites usados es recomendable temperaturas altas para compensar la mayor viscosidad de este tipo de aceites y facilitar la mezcla con el alcohol y catalizador.

4.4.4 Tipo de Catalizador y Concentración.

Los catalizadores básicos hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de Potasio (KOH) son los más utilizados; se ha reportado que el KOH presenta mejores rendimientos con aceites usados en comparación con el NaOH (Alsoudy et al., 2012), sin embargo en investigaciones realizadas por Hossain & Mazen (2010) y Leung & Guo (2006) el catalizador NaOH ha dado mejores resultados .

La concentración requerida de catalizador homogéneo básico para aceites usados ha sido estudiada generalmente en el rango 0,5 % a 2 % (en peso respecto al aceite). Meng et al. (2008) encontró que la concentración de catalizador NaOH, cuando se utiliza para esterificar aceite usado, presenta un punto óptimo en 1 % (peso), a bajas concentraciones de catalizador (0,7 %) el rendimiento es bajo, pero a altas concentraciones (mayores de 1,2 %) se presenta la formación de una emulsión que incrementa la viscosidad y conduce a la formación de geles. Chhetri, et. al (2008) indica que elevadas concentraciones de catalizador favorecen la producción de jabón, el cual a su vez contribuye para que los ésteres se disuelvan en la capa de glicerol, reduciendo el rendimiento de producto.

El catalizador básico requiere como condiciones iniciales, la eliminación del contenido de agua y controlar el valor máximo de AGL en el aceite (valores inferiores a 3% respecto al aceite), razón por la cual siempre se requiere un pretratamiento para asegurar dichas condiciones (Lam et al., 2010).

4.4.5 Tiempo de reacción.

El tiempo es otro factor que impacta la reacción de esterificación, porque la rata de conversión incrementa con el tiempo, sin embargo valores excesivos conducen a menores rendimientos de producto debido a la característica reversible de la reacción que genera perdida de éster y formación de jabón (Ma & Hanna, 1999; Mathiyazhagan & Ganapathi, 2011).

4.4.6 Velocidad de Mezcla – Agitación.

La mezcla es muy importante en la reacción de esterificación porque los aceites y grasas son inmiscibles con la solución metanol-hidróxido (L. Meher, Vidyasagar, & Naik, 2006), por ello es importante asegurar una adecuada mezcla de los reactantes desde el inicio de la reacción. En algunos estudios se reporta que velocidades de mezcla recomendadas son mayores a 300 rpm, pero se indica que excesiva velocidad de mezclado puede favorecer la formación de jabón debido a que la reacción de transesterificación es reversible (Kasim & Harvey, 2011; Mathiyazhagan & Ganapathi, 2011).

Guo. (2005) estudió el efecto de la mezcla en la transesterificación de aceite de canola puro y concluye que en el proceso se presentan dos etapas, en la primera predomina la transferencia de masa y la segunda etapa es controlada por la reacción química, por lo cual el grado de mezcla es parte importante en el proceso, pero excesiva mezcla en la segunda etapa afecta el rendimiento de Biodiesel porque promueve las reacciones secundarias.

4.4.7 Ácidos Grasos Libres (AGL).

Una de las variables que impactan de forma apreciable el rendimiento de biodiesel y la separación del glicerol es el contenido de ácidos grasos.

Diferentes investigadores indican el valor máximo deseable de AGL deseable para realizar la reacción de transesterificación con catalizadores alcalinos, en el rango de 0,5 % (en peso respecto al aceite), a menos de 3% (Atadashi et al., 2013; Gnanaprakasam, et. al. , 2013), razón por la cual cuando se utiliza aceite de cocina usado o aceite virgen con alto porcentaje de AGL es realizado un pretratamiento, usualmente con catalizadores ácidos, para reducir mediante esterificación el contenido de AGL a valores inferiores a 1% (2 mgr KOH/gr de aceite), como fue estudiado por Canacki & Van Gerpen (2001).

Felizardo et al. (2006) realizaron la transesterificación de aceite usado con Hidróxido de sodio como catalizador, tomando como referencia la investigación realizada por Freedman (1984) y determinaron que alto contenido de Ácido graso afecta la pureza del producto y hace más difícil la separación Biodiesel-Glicerina. Concluye que una etapa de pretratamiento es recomendable para obtener alta pureza en el producto.

Existen otras opciones para disponer de aceites usados con contenidos bajos de AGL, entre ellas están la segregación y mezcla con aceites de vírgenes controlando los valores de la mezcla (Issariyakul, et. al. 2008).

Para efectos de esta investigación, se considerarán los estudios que utilicen concentraciones de AGL inferiores a 1 % para la reacción de transesterificación.

4.4.8 Humedad.

La humedad en el aceite afecta la reacción de transesterificación y por consiguiente el rendimiento, de la misma manera que los AGL, por ello debe ser eliminada del aceite antes de realizar la reacción (Ma et al., 1998). Los pretratamientos más comunes son filtración, calentamiento a 100 ° C (Jain et al., 2011) y secado al vacío (Yuan et al., 2008). Atadashi, et. al. (2012) reporta que otros investigadores han recomendado que los aceites tengan un contenido de humedad menor de 0,06 %, en peso, para evitar la pérdida de rendimientos durante la transesterificación.

4.4.9 Variable de respuesta.

La variable de respuesta seleccionada en la mayoría de las investigaciones sobre producción de Biodiesel es el rendimiento de Biodiesel expresado como masa producida de metilésteres sobre la cantidad de aceite utilizado, expresado como porcentaje. Esta variable de respuesta refleja el efecto de los cambios realizados en los variables de operación o variaciones en el proceso, pero también se ve afectada por la eficiencia de los procesos de separación y lavado del producto obtenido luego de la transesterificación.

4.5 Meta-análisis en la investigación.

En el área de medicina, el Meta-análisis constituye un método cuantitativo de combinación de resultados de estudios independientes y la síntesis de resúmenes y conclusiones que puede usarse para evaluar la planeación terapéutica y la planeación de nuevos estudios, entre otros. En esos estudios independientes, por lo general se han planeado probar una hipótesis común (Martínez B. & Martínez R., 1997).

El término meta-análisis fue acuñado por Glass en 1976, quien lo consideraba como un proceso que incluía una investigación y preparación de los resultados de estudios independientes, de igual forma comprende una combinación cuantificable de los tamaños de los efectos estudiados.

La razón del uso del concepto de Meta-análisis se basa en la necesidad de manejar la gran cantidad de información generada en los diferentes campos del conocimiento. El Meta-análisis es usado ampliamente en psicología, medicina, educación y recientemente en áreas ambientales y agrícolas, pero no se han encontrado evidencias de aplicar tal técnica a investigaciones relacionadas con la ingeniería (Aldape et al., 2010; Kiar et al., 2009).

4.5.1 Definición Meta-análisis.

El Meta-Análisis es nueva disciplina científica que revisa críticamente y combina estadísticamente los resultados de investigaciones previas para sacar una conclusión general (Martínez B. & Martínez R., 1997).

El Meta-análisis es aplicable a un grupo de investigaciones que tienen las siguientes características: son empíricas en vez de teóricas, producen resultados cuantitativos en lugar de cualitativos, examinan la misma estructura y relaciones entre ellas, muestran resultados que pueden configurarse de una forma estadística comparable (ej. Medias, coeficientes de correlación, entre otros.) y son comparables dada la pregunta de investigación.

Los pasos para realizar un meta-análisis siguen de manera general el marco de investigación científica, así (Lei et al., 2007; Kiar et al., 2009):

- Formulación de la pregunta de Investigación o formulación de hipótesis.
- Recolección de datos de estudios individuales relacionados con el problema o hipótesis. Es deseable incluir todas las investigaciones relevantes. Requiere la definición de los criterios para la inclusión de estudios en la revisión y la evaluación de calidad de los mismos.
- Organización de datos y clasificación. Formas especiales para la información de almacenamiento de datos (resultados de medida y fuentes de publicación, entre otros).
- Análisis estadístico.
- Conclusiones.

Para efectos de este estudio se propone el uso de técnicas estadísticas tradicionales con el fin de soportar la combinación de resultados de distintos estudios realizados para contestar la misma pregunta científica.

4.5.2 Técnicas Estadísticas a utilizar.

Las técnicas estadísticas consideradas para utilizar en el estudio son las pruebas de Homogeneidad de Varianzas (Martínez B. & Martínez R., 1997), que consisten en validar la hipótesis nula que propone que las varianzas residuales de los experimentos bajo análisis son iguales, con el fin de determinar la homogeneidad entre los estudios a evaluar.

4.5.2.1 Pruebas de F-max de Hartley

Para ejecutar esta prueba, en este caso, se requiere que los grados de libertad de las varianzas residuales de los modelos de los experimentos sean iguales. Fue propuesta por Hartley (1940 - 1950). La prueba se basa en la estadística:

$$F_{\max} = \max\{\widehat{\sigma^2}\} / \min\{\widehat{\sigma^2}\} = \text{La mayor varianza residual} / \text{la menor varianza residual.}$$

Se rechaza H_o si $F_{\max} > F_{\max, \alpha, v}$, siendo H_o la hipótesis nula, en donde

$$H_o: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2$$

4.5.2.2 Pruebas de Bartlett.

Esta prueba no requiere que todos los grados de libertad de las varianzas residuales de los modelos de los experimentos a utilizar sean iguales. (Martínez B. & Martínez R., 1997)

Al igual que en la prueba de Hartley, la hipótesis nula H_o se expresa:

$$H_o: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2$$

La prueba estadística de Barlett es:

$$U = \frac{1}{C} \left[v \log_e (\hat{\sigma}^2) - \sum_i v_i \log_e s_i^2 \right] \text{ o } U = \frac{2.3026}{C} \left[v \log_{10} (\hat{\sigma}^2) - \sum_i v_i \log_{10} s_i^2 \right]$$

dónde:

$$v_i = r_i - 1, v = g_{\text{error}} = \sum v_i, \hat{\sigma}^2 = \sum \frac{v_i \hat{\sigma}_i^2}{v} = CM_{\text{error}} = S_p^2 \text{ y}$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(t-1)} \left[\left(\sum_i \frac{1}{v_i} \right) - \frac{1}{v} \right]$$

r_i = Grados de libertad del experimento analizado

$\hat{\sigma}^2$ = Varianza residual del experimento

t= número de experimentos bajo análisis

Cuando la hipótesis nula es cierta, la estadística tiene distribución aproximadamente χ^2 con (t-1) grados de libertad.; cuando el muestreo se realiza en poblaciones normales.

$$U > \chi^2(\alpha, t-1).$$

La hipótesis de igualdad de varianzas se rechaza cuando donde alfa es la probabilidad (0,05) y t grados de libertad, en este caso número de grupos participantes.

Para utilizar dichas técnicas se tendrá como base los grados de libertad de la varianza residual y la varianza residual generada por los Modelos de Superficie de Respuesta sobre los cuales se basará el análisis estadístico, con base en el concepto de que la varianza residual es la suma de cuadrados de las diferencias entre los valores de la variable dependiente observados y estimados, dividiendo el resultado final por los grados de

libertad, representan la dispersión de los datos y es una de las medidas de la bondad del ajuste de un modelo.

4.5.3 Metodología Superficie de Respuesta.

La Metodología de la Superficie de Respuesta (MSR) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta. Esto se logra al determinar las condiciones óptimas de operación del sistema (Piña et al. 2006).

La forma de la función f que determina la relación entre los factores y la variable respuesta es usualmente desconocida, por ello la MSR tiene como fin establecer experimentalmente una aproximación apropiada de la función f . Para alcanzar el objetivo se propone un modelo de ecuación, usualmente polinómico, en los k factores X_1, X_2, \dots, X_k y se selecciona un conjunto de tratamientos sobre los que realizar las observaciones experimentales, que se utilizarán para obtener estimaciones de los coeficientes en el modelo propuesto (por ejemplo, a través del método de mínimos cuadrados) y para obtener una estimación de la variación del error experimental. Se realizan contrastes sobre las estimaciones de los parámetros y si el modelo se considera adecuado, puede utilizarse como función de aproximación. En tal caso, el estudio de la superficie de respuesta se hace en términos de la superficie ajustada que es equivalente al del sistema real (Fernández Melcón & Piñeiro Barcia, n.d.).

Los polinomios usados más frecuentemente como funciones de aproximación son los de órdenes uno y dos, que nos proporcionan, respectivamente los siguientes modelos:

- Modelo de primer Orden

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon$$

- Modelo de Segundo Orden

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

donde:

Y - Variable dependiente

β_0 - Intercepto

β_i - Coeficientes de predictores

X_i - Predictores o variables independientes

ε - Error aleatorio -Parte de la variabilidad de la respuesta.

Para obtener la ecuación de un Modelo superficie de respuesta por lo general se requiere una distribución razonable de puntos en el área de interés y para ello se utilizan diferentes tipos de diseño de experimentos, entre los cuales están los Diseños factoriales, Diseños Centrales Compuestos (CCD), Diseños Centrales Compuestos Rotacional (CCDR) y el diseño Box- behnken (Lenth, 2009).

4.5.4 Herramienta Estadística (software).

Para realizar el análisis de la información, generar y evaluar el modelo se utilizará el Software libre **R**, que es un programa estadístico y un lenguaje de programación de uso libre, de distribución gratuita y de código abierto desarrollado como un gran proyecto colaborativo de estadísticos de diversos países y disciplinas. R también es un programa basado sobre comandos, en el que se puede acceder a todos los procedimientos y opciones a través de sintaxis computacional. Fue oficialmente presentado en 1997 y es un software libre que se rige por la licencia general pública ("General Public License" o GPL) de la fundación de software libre ("Free Software Foundation" o GNU, <http://www.gnu.org/>).

El software R es abierto y para su uso se dispone de soporte por parte de la comunidad de usuarios, así como también es enriquecido continuamente con nuevas funciones que son contribución de los usuarios, muchos de ellos respetados estadísticos. Por otra parte se realizan congresos de usuarios de R, en donde se evalúa el software y se realiza realimentación sobre su estado y avance, (Matloff, 2009).

5. METODOLOGÍA.

El proyecto se desarrolló en dos partes: la primera correspondió a la definición de un modelo a partir de información obtenida y analizada, utilizando las etapas, actividades y criterios propuestos para realizar un meta-análisis de información sobre Producción de Biodiesel a partir de aceites con catalizadores básicos. La segunda parte se desarrolló a nivel Teórico, con el fin de validar el modelo propuesto con base en otras investigaciones realizadas con aceites usados, las cuales no desarrollaron modelos de regresión.

En la Figura No 2 se presenta la Metodología utilizada para el desarrollo del proyecto, que se explica a continuación.

5.1 Etapa Preliminar.

La primera etapa corresponde a formular el problema y proponer la hipótesis que contribuya a encontrar una respuesta a dicho problema. En el caso particular, objeto de la presente investigación, el problema radica en que, a pesar de que se han realizado muchas investigaciones sobre la producción de Biodiesel a partir de aceites gastados con catalizadores básicos, no se dispone de un conocimiento integrado, expresado de manera cuantitativa, a partir de los resultados de dichas investigaciones, que permita concluir sobre el comportamiento de las dichas reacciones. (Método científico).

5.2 Recopilación de información para el Proyecto.

La formulación del problema permite orientar la búsqueda y la definición de los criterios de inclusión, exclusión y búsqueda de los estudios de interés por medio de los buscadores disponibles (IsiWeb of Knowledge, Scopus) en las bases de datos Science Direct y Springerlink, además de los buscadores disponibles en internet abierto.

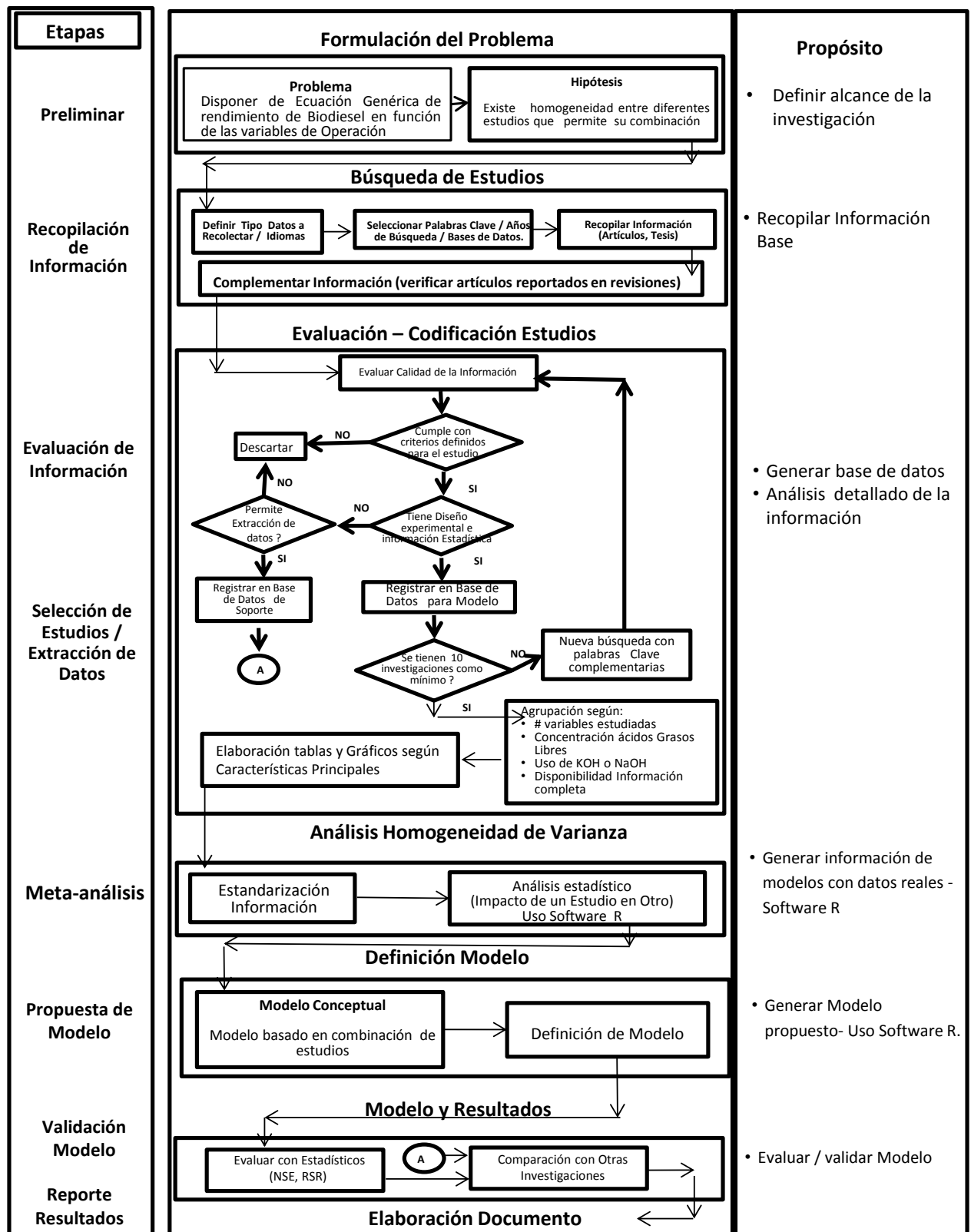


Figura 2. Metodología para definir el modelo

Para la búsqueda en las bases de datos se utilizó inicialmente el periodo 2001 a 2012 y los artículos se buscaron en idiomas inglés y español.

Las palabras claves utilizadas para la primera fase de recopilación de información fueron: Biodiesel, aceite de cocina usado (used cooking oil, frying oil), aceite de desecho (waste oil), parámetros proceso, optimización, resumen (review), catalizadores básicos, hidróxidos, metanol y combinaciones de ellas.

Se realizó la búsqueda de información, encontrando 90 artículos relacionados con el tema de interés, en lo correspondiente a las variables que afectan la producción de Biodiesel. La información inicialmente encontrada se amplió con una búsqueda en cascada, para asegurar que la recopilación de información tuviera el máximo de cobertura, asegurando la disponibilidad de la mayoría de los artículos de información primaria mencionados en los resúmenes.

5.3 Evaluación de la Información.

Para establecer la calidad de la información requerida para el análisis cuantitativo se evaluó cada artículo o publicación encontrada con los siguientes criterios:

- Reporte de rendimiento de Biodiesel a partir de aceite de cocina usado y/o virgen.
- Utilización de catalizadores básicos (KOH y/o NaOH).
- Uso de metanol como alcohol.
- Información de las variables de operación del Proceso, tales como temperatura, concentración de catalizador, relación metanol-aceite, y tiempo, entre otros.
- Reporte de Calidad del aceite de cocina usado.
- Información sobre el diseño de experimentos utilizado y Número de experimentos.

- Forma de reporte de los resultados (Tablas y/o Graficas).
- Variable de respuesta (rendimiento de producción de Biodiesel - %).
- Análisis estadístico de los resultados.

En la Tabla 2 se presenta el esquema de registro de la información de los artículos evaluados.

Tabla 1 - Información básica evaluada en los estudios para la base de datos

Estudio	Autor	
	País	
	Fecha	
	Materia Prima	Fuente, Tipo
	Calidad reportada	Contenido Ácidos grasos, Humedad, contaminantes
	Variables Analizadas	Relación alcohol /aceite, Temperatura de reacción, Concentración Catalizador, Tiempo de reacción, Aceites grasos libres, velocidad de mezcla
	Catalizador Utilizado	KOH, NaOH
	Alcohol Utilizado	Metanol, Etanol
	Diseño Experimental	Si, No
	Número de experimentos	Número
	Pruebas en Laboratorio	x
	Pruebas en P Piloto	x
	Análisis estadístico	Si, No
	Fuente Publicación	

Se elaboró una base datos extrayendo información de los artículos de mayor interés (45), pero se evidenció que en su gran mayoría estos artículos, aunque estaban directamente relacionados con el propósito de la investigación, no disponían de información estadística que es requerida para realizar el análisis de la información bajo la filosofía del meta-análisis, con el fin de soportar la integración de información y generar un modelo genérico, que explique la relación entre parámetros de proceso y rendimiento de obtención de Biodiesel, objetivo del proyecto de investigación.

Algunas de las publicaciones que no tenían información estadística de los resultados pero que permitiera su cálculo, o que sirvieran como soporte para análisis posteriores se consideraron como información válida para ser incorporada a la base de datos.

Para satisfacer los propósitos del estudio se realizó una nueva búsqueda con palabras claves asociadas a estadística y optimización de las variables, incluyendo en las palabras de búsqueda el término “Metodología de superficie de respuesta”, y orientado hacia aceites usados y puros, con especial interés en aceites con valores de AGL menores al 3 % en peso, ya sea en su recolección o después de pre-tratamiento, para el caso de los aceites usados; para esta última búsqueda se consideraron solamente los años 2009 a 2013 porque es el periodo en que se han desarrollado investigaciones utilizando diseño experimentos y se han reportado los modelos correspondientes. Se encontraron 25 artículos y 2 tesis de doctorado que disponen de información estadística; los artículos hacen referencia a aceites gastados (10), aceites crudos o refinados (11) y obtención de Biodiesel en dos pasos, esterificación y transesterificación (4).

5.4 Selección de Estudios y Extracción de datos.

Se elaboró una base de datos de los artículos con modelos estadísticos, en la cual se adicionó a los criterios indicados en la sección 5.3, las variables optimizadas, los coeficientes de la ecuación, el tipo de diseño de experimentos utilizado, los valores óptimos encontrados y el ajuste del modelo. Con el fin de realizar el análisis posterior de la variable de respuesta se identificaron los artículos que reportan rendimiento de Biodiesel y conversión a metil-ésteres, teniendo en cuenta que esta última no es la variable de respuesta de interés en el proyecto.

Los estudios recopilados con información sobre un modelo, como resultado de la investigación, se agruparon en primera instancia de acuerdo con el número de variables analizadas en el estudio, y con la calidad del aceite tratado. En estas agrupaciones se consideraron los estudios con aceites crudos o refinados encontrados, con el fin de tener mayor información sobre el impacto de las variables de operación en la transesterificación de los aceites. La inclusión de dichos estudios se realizó con la premisa que los aceites usados, luego de tratamiento para reducir la cantidad de aceites grasos libres a valores menores de 1%, pueden tener un comportamiento comparable, desde el

punto de vista de rendimiento, con aceites crudos o refinados de similar calidad; adicionalmente se consideró el tipo de catalizador utilizado para agrupar experiencias semejantes.

5.5 Realización de Meta-análisis.

El propósito del Meta-análisis es generar conocimiento acumulado soportado en forma cuantitativa, por ello la comparación de datos y el uso de medidas estadísticas para ello permite tener una visión general de la tendencia de los estudios bajo análisis. Con base en lo anterior, se utilizó el diagrama de cajas (Box-Plot) para realizar la comparación gráfica de la información de rendimiento de Biodiesel reportada en los diferentes estudios.

Con el fin de unificar el reporte de las unidades de cada variable a través de los diferentes estudios se revisó la información para asegurar que las variables estén reportadas en unidades similares y se recalculan las que no están en las unidades seleccionadas.

Para poder efectuar el análisis y comparación de las investigaciones seleccionadas, se elaboraron las Tablas de cada modelo disponible, con valores codificados y no codificados y se utilizó el Software **R**, para generar los modelos y la información detallada (ANOVA), con ambos grupos de datos. Esta información se requiere para poder utilizar las técnicas de análisis de homogeneidad, consideradas en el Meta-análisis.

Con la información estadística obtenida se realizó el análisis de Homogeneidad de Varianza entre los diferentes estudios seleccionados; para dicho análisis se utilizaron las técnicas de Hartley y/o Barlett que permiten validar la hipótesis de homogeneidad la varianza entre los estudios.

5.6 Desarrollo modelo matemático.

Con la información disponible y las conclusiones obtenidas luego de la realización de las pruebas de homogeneidad de varianzas, se definieron los estudios que pueden agruparse para construir el modelo que representa la obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina usado utilizando NaOH o KOH como catalizador. Para generar el modelo se utilizó el software **R**, en el cual se cargó el conjunto combinado de datos definido previamente de acuerdo con el resultado del análisis de varianza.

Se obtuvieron tres modelos con los datos agrupados (combinando aquellos que estadísticamente cumplen con el criterio de homogeneidad de varianza utilizado) y se generaron los reportes estadísticos correspondientes (ANOVA, significancia de factores, coeficiente de determinación R^2 , y grafica de probabilidad de residuales). Debido a que se encontraron valores atípicos en el universo de datos agrupados, de acuerdo con un diagrama de caja y bigotes se eliminaron los valores que estaban fuera de los cuartiles extremos representados en la caja de bigotes y se generó nuevamente el modelo. Se resalta que los rangos de realización de los experimentos agrupados deben ser lo más cercano posible, de acuerdo con los valores típicos indicados por diferentes investigadores y se debe delimitar el rango de las variables para uso del modelo obtenido, de igual manera que cada investigación recomienda no usar el modelo obtenido fuera de los rangos de experimentación.

La evaluación del modelo se realizó calculando los estadísticos seleccionados (Eficiencia de Nash-Sutcliffe –NSE y la Relación de la raíz de los cuadrados medios del error (RCME) y la desviación estándar de las observaciones- RSR) y se concluyó sobre la bondad del modelo.

5.7 Validación Modelo Propuesto.

Para validar los modelos se utilizó la información de investigaciones que han considerado variables y rangos similares a los del modelo obtenido, se calcula el rendimiento con los puntos óptimos o con los valores reportados en los artículos. Las diferencias entre los rendimientos obtenidos con el modelo propuesto en esta investigación y los reportados, se explican mediante el análisis de las consideraciones de cada investigador para su experimentación.

6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1 Recopilación de información.

La información recopilada inicialmente permitió evidenciar que la influencia de las variables de proceso en la producción de Biodiesel, a partir de aceite de cocina usado con catalizadores homogéneos básicos, ha sido estudiada por un gran número de investigadores, como se presenta en la Tablas 3 y 4, en donde se muestran los rangos de valores de las variables usualmente consideradas en la experimentación. Kılıç et al. (2013) resaltan que la mayoría de los estudios sobre transesterificación para optimizar los parámetros de la reacción se han basado en el cambio de un factor separado cada vez, sin embargo la reacción del sistema es influenciada simultáneamente por más de un factor.

En su investigación, Lee et al. (2011) también resaltan que convencionalmente, el estudio de optimización para el proceso de síntesis de biodiesel ha sido realizado con la variación de un componente a la vez y la respuesta es una función única dicho parámetro (técnica de una variable a un tiempo), por lo tanto el tiempo y los recursos requeridos son elevados y dicha técnica no incluye efectos de la interacción entre las variables, razón por la cual no se obtiene información respecto al efecto completo de los parámetros sobre el proceso.

El 51% de los artículos encontrados sobre la producción de Biodiesel a partir de aceites proviene de Asia como se presenta en la Figura 3, y los aceites gastados han sido recolectados en cafeterías de las Universidades en donde se ha realizado la investigación o en restaurantes cercanos, muy pocos han sido aceites provenientes de industria; esto es relevante porque aunque se ha trabajado el tema, aún es incipiente para su realización a nivel industrial, para lo cual se requiere incluir en el futuro el análisis de logística de recolección y aseguramiento de condiciones estables y típicas para la utilización de condiciones óptimas de operación.

Tabla 2 - Investigaciones realizados con aceite de cocina con Modelo estadístico
(Relación molar, concentración y temperatura)

Año	Autor	País	Catalizador	Valor Acido	Relación Alcohol/Aceite		Concentración Cat % w		Temperatura o C	
				mg KOH/g	Max	Min	Max	Min	Max	Min
2013	Atapour	Irán	KOH	0.24	11	3	1.4	0.2	75	35
2013	Atapour	Irán	NaOH	0.24	11	3	1.5	0.3	75	35
2013	Atapour	Irán	K/NaOH	0.24	11	3	1.6	0.4	75	35
2009	Berrios	España	KOH	0,26	N.D.	6	1,2	0,6	60	
2009	Bautista	España	KOH	0.76 -3%wt	N.D.	6	2.0	1.0	60	30
2010	Boonmee	Tailandia	NaOH	2.59	11.5	0.95	1,8	0,2	60	
2013	Betiku	Nigeria	NaOH	0,5	8	4	1,1	0,7	70	50
2013	Charoenchaitrakool	Tailandia	KOH /H2SO4	1.45	13	5.2	1.5	0.5	60	50
2005	Encinar	España	KOH	N.D.	9	3	1.5	1.0	65	25
2006	Felizardo	Portugal	NaOH	0.42 / 2.07	5.4	3.6	1.0	0.2	65	65
2012	Waseem	Pakistán	NaOH	0,83	9	3	1,25	0,25	60	30
2012	Waseem	Pakistán	KOH	0,83	9	3	1,25	0,25	60	30
2013	Guerrero	Colombia	NaOH	0.56 - 1.5	9	6	0.7	0.5	60	50
2012	Guerrero	Mexico	NaOH	1.87	9		4,5	1,5	60	50
2011	Jazie	India	K y NaOH	0,71 / 0,62	9	3	0,7	0,3	65	55
2009	Rashid	Pakistan	KOH	0,7	9	3	1,2	0,2	65	35
2008	Rashid	Pakistan	KOH	N.D.	21	3	1,5	0,25	65	35
2009	Jeong	Corea	KOH	0,67	8,5	3,5	1,84	0,16	75,2	24,8
2013	Giwa	Nigeria	NaOH	0,79	10	4	1,8	0,25	65	45
2013	Kiliç	Turquia	CH3OK	0,21	7	5	1,5	0,5	65	25
2012	Mansourpoor	Irán	KOH	N.D.	10,4	3,6	1,14	0,464	66,8	33,2
2013	Amini-Niaki	Irán	KOH	N.D.	7,0	3,0	1,4	0,6	60	40
2013	Oliveira	Brasil	NaOH	0,08	15	3	2,5	0,5	90	50
2013	Rabu	Arabia	NaOH	0.24	12	6	1	0.75	60	N.D.
2006	Singh	Moscu	4 Bases	1,97	6	3	1,9	0,45	60	40
2013	Uddin	Bangladesh	NaOH	1.9	8	3	6	2	60	40
2007	Vicente - I	España	KOH	0,15	7,5	3,48	1,84	0,16	78,63	11,36
1998	Vicente - II	España	NaOH	N.D.	6	N.D.	1,5	0,5	65	25
2008	Yuan	China	KOH	2,29	8	4	1.6	0.4	65	25
2013	Abuhabaya	UK	NaOH	0,26	7,68	4,3	1,84	0,25	N.D.	35
2014	Abuhabaya	UK	NaOH	N.D.	11	0,95	1,8	0,16	N.D.	65
2012	Goyal	India	NaOH	0,68	12	6	2	0	55	35

Notas: Valores constantes

Tabla 3 - Investigaciones realizados con aceite de cocina con Modelo estadístico
(tiempo, rendimiento y coeficiente de determinación del modelo)

Año	Autor	País	Catalizador	Tiempo min		Rendimiento %			R2	Mezcla
				Max	Min	Max	Min	Media	Modelo	
2013	Atapour	Irán	KOH	90	30	97.8	68.6	87.8	0.864	N.D.
2013	Atapour	Irán	NaOH	90	30	97.7	68.6	86.50	0,925	N.D.
2013	Atapour	Irán	K/NaOH	90	30	97.8	68.6	87.8	0,883	N.D.
2009	Berrios	España	KOH	60	20	90,9	84,3	88,36	0.887	400- 800 rpm
2009	Bautista	España	KOH	60		97.0	80.9	89.60	0.981	700 rpm
2010	Boonmee	Tailandia	NaOH	140	40	100	57,1	87,55	0,97	400 rpm
2013	Betiku	Nigeria	NaOH	60	40	95,9	56,7	83,65	0,999	N.D.
2013	Charoenchaitrakool	Tailandia	KOH /H2SO4	60	N.D.	95.7	87.9	91.78	0.932	400 rpm
2005	Encinar	España	KOH	20	N.D.	74.0	60.0	68.4	N.D.	N.D.
2006	Felizardo	Portugal	NaOH	60	N.D.	92.7	80.2	84.7	N.D.	N.D.
2012	Waseem	Pakistán	NaOH	N.D.	60	53,2	40	N.D.	0,830	600
2012	Waseem	Pakistán	KOH	N.D.	60	84,1	70	N.D.	0,948	600
2013	Guerrero	Colombia	NaOH	N.D.		95,9	81,9	92,5	N.D.	N.D.
2012	Guerrero	Mexico	NaOH	150	90	81,14	40,8	60,5	0,968	300 rpm
2011	Jazie	India	K y NaOH	N.D.	90	95-97	55	N.D.	N.D.	600
2009	Rashid	Pakistan	KOH	120	10	98,5	65,5	90,5	0,947	720
2008	Rashid	Pakistan	KOH	120	20	96	40	N.D.	N.D.	180-600
2009	Jeong	Corea	KOH	N.D.	20	96,9	73	90,15	N.D.	N.D.
2013	Giwa	Nigeria	NaOH	60	N.D.	83,76	47,51	69,37	0,980	600
2013	Kılıç	Turquia	CH3OK	N.D.	10	99,81	88,1	94,42	0,99	600
2012	Mansourpoor	Irán	KOH	120	N.D.	97	87	92,47	0,927	290
2013	Amini-Niaki	Irán	KOH	85	45	84	60,9	76,90	0,966	N.D.
2013	Oliveira	Brasil	NaOH	75	15	89,4	69,3	79	0,8761	N.D.
2013	Rabu	Arabia	NaOH	120	60	90	80	61	N.D.	400
2006	Singh	Moscu	4 Bases	N.D.	10	94,27	53,24	N.D.	N.D.	N.D.
2013	Uddin	Bangladesh	NaOH	90	30	76	62.2	69.9	N.D.	N.D.
2007	Vicente - I	España	KOH	60	N.D.	99,3	83,8	95,74	0,952	600
1998	Vicente - II	España	NaOH	8 Horas	N.D.	100	86	N.D.	N.D.	600
2008	Yuan	China	KOH	85	45	84.6	60.9	72	0.935	400 rpm
2013	Abuhabaya	UK	NaOH	76,2	43,2	98,2	73	84,8	0.890	200 rpm
2014	Abuhabaya	UK	NaOH	86,8	53	98,79	8,1	73,86	0,957	300 rpm
2012	Goyal	India	NaOH	180	30	98,2	73,37	84,95	0,945	N.D.

Notas: Valores constantes

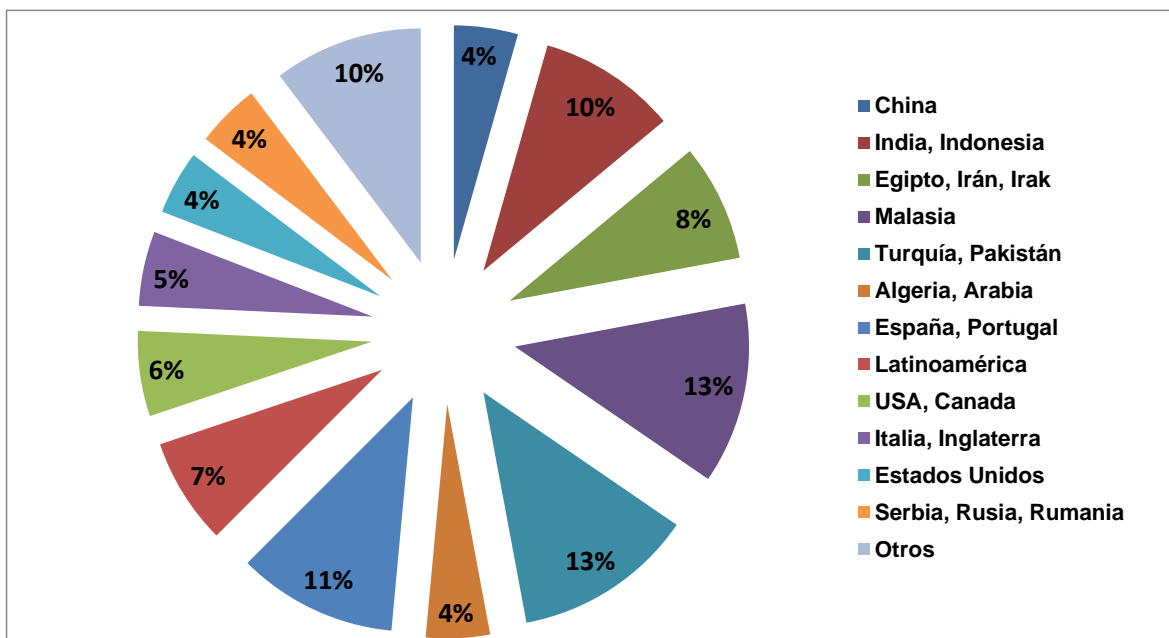


Figura 3. Distribución de estudios realizados según origen

En el 85% de los artículos disponibles a partir de la primera fase de la recopilación de la información se reporta el comportamiento de las variables, pero no se presenta el tipo de diseño de experimentos utilizado, ni se presenta información estadística de los datos; por lo general, se presentan las gráficas del análisis de una variable con relación al rendimiento de Biodiesel o con la conversión a metil-éster, como variables de respuesta; en ocasiones se incluyen ambas variables de respuesta. Las pruebas en muchos artículos se realizaron predefiniendo y manteniendo constantes las variables que no son de interés en el estudio, y se definieron valores de experimentación para las variables independientes que fueron sometidas a evaluación. Por lo general se definió una secuencia de experimentación con las variables de interés, se definió el óptimo de la primera variable seleccionada luego de las pruebas correspondientes y se inició una nueva secuencia con la siguiente variable de interés.

En el 90% de los artículos que experimentaron con aceites gastados con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL) se ha establecido como una actividad común, para el uso

exitoso de catalizadores básicos, la realización de un pre-tratamiento o etapa previa, para reducir el valor de estos componentes mediante el proceso de esterificación de los ácidos grasos, con el fin de lograr alto rendimiento de producto. De acuerdo con lo anterior es posible disponer de información separada de cada etapa (esterificación y transesterificación) y utilizar la segunda etapa evaluada en las investigaciones como fuente de información para las relaciones de variables de operación con rendimiento, para aceites gastados con bajo porcentaje de ácidos grasos.

Las investigaciones con aceites de cocina tanto usados como puros, han sido realizadas a nivel de laboratorio, con algunas excepciones como las investigaciones realizadas en planta piloto por Guerrero P, et al. (2010), Longlong et al. (2008) y Canakci (2001). Es difícil encontrar estudios con características exactamente iguales o muy similares, porque los rangos y características de cada experimentación son muy amplios y las características de los aceites son variables. Los valores de las variables independientes utilizadas en los artículos recopilados, están en su gran mayoría dentro de los siguientes intervalos:

- Relación molar alcohol / aceite: 3:1 a 12:1.
- Concentración de catalizador: 0,2 a 2,0 % en peso
- Temperatura: 35 a 70 °C.
- Tiempo de reacción: 30 a 120 minutos
- Velocidad de mezcla: 150 a 800 rpm
- Ácidos Grasos libres: 0,08 a 2,3 mg KOH/g.

En la Figura No 4 se presenta el rango de los rendimientos de Biodiesel reportados para todos los niveles de experimentación, como porcentaje del peso de Biodiesel obtenido luego de la separación y lavado sobre el peso de aceite tratado, en los estudios realizados con aceites de cocina usados y algunos aceites vírgenes. En la Figura se puede apreciar que el rango es amplio con valores tan bajos como 8,2% (debido a una relación alcohol/aceite de 0,95:1) y tan altos como 98,8%, que corresponden a investigaciones realizadas con aceite de girasol y de castor (ricino) respectivamente. Los valores dependen

de las condiciones de operación, del tipo de aceite evaluado y de su calidad; los valores más bajos corresponden a los aceites con alto contenido de AGL, con condiciones extremas de las variables de operación o con etapa de lavado deficiente del Biodiesel (Hossain & Al-Saif, 2010). Los valores presentados para cada tipo de aceite están calculados a partir de la agrupación de los valores de rendimientos reportados en los estudios recopilados durante la etapa de búsqueda de información; la agrupación virgen y usado corresponde al reporte de Abuhabaya, et al. (2013) y el diagrama de cajas presenta la mediana y los cuartiles correspondientes, así como los valores que están fuera de esta métrica. Se resalta que no se encontró información sobre aceite de palma de desecho utilizando catalizadores básicos.

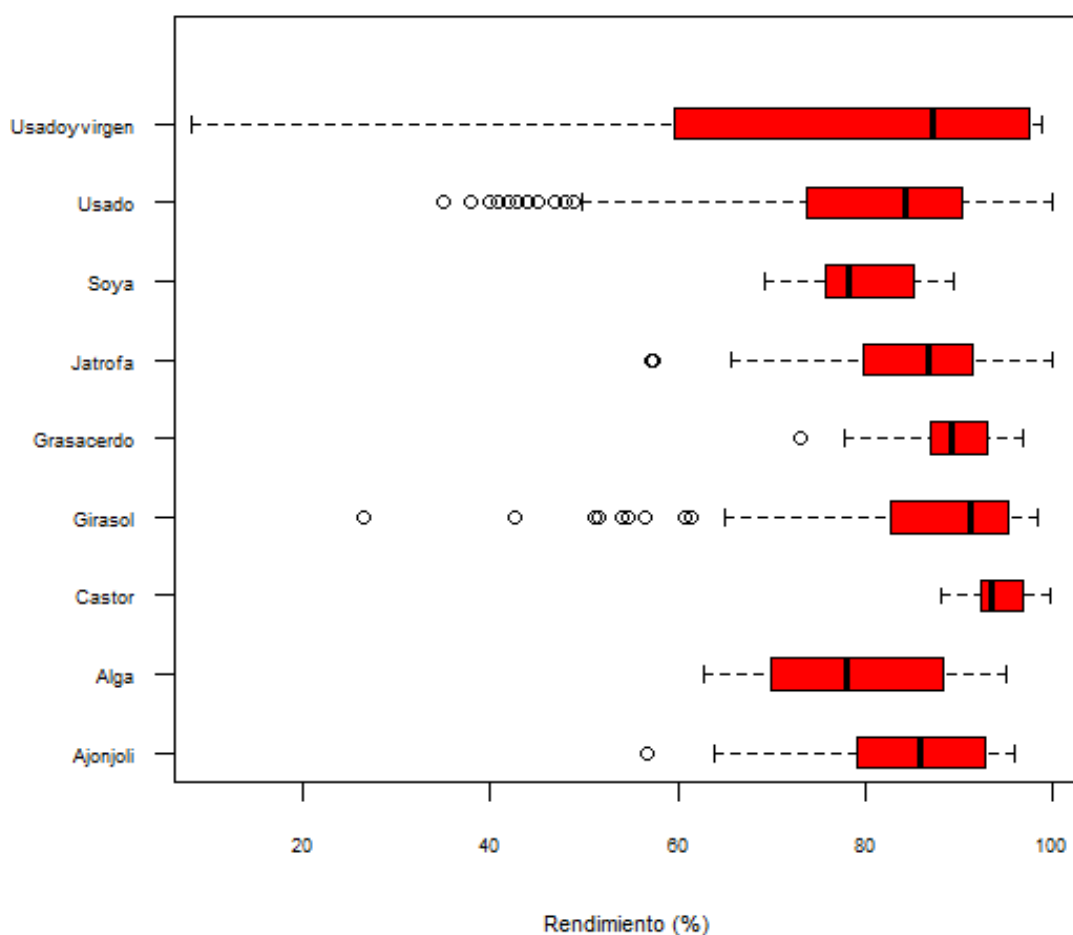


Figura 4. Rango de rendimientos de biodiesel según Tipo de Aceite

En la Figura No 5 se presenta el rango de los rendimientos reportados de biodiesel por los diferentes investigadores donde se evidencia que hay gran variabilidad en la información reportada. En la Figura No 6 se presenta los rendimientos reportados según tipo de catalizador, en esta gráfica se evidencia que según los datos reportados el KOH presenta rendimientos más elevados que el NaOH, sin embargo en algunas investigaciones el NaOH da mejores resultados, como se indicó anteriormente.

Hoque et al. (2011), Hossain et al.(2010), Dias et al. (2009), Encinar et al. (2005), Uzun et al. (2012), Awad et al. (2010), Krishnan & Dass (2012) estudiaron el efecto de variables sobre el rendimiento de Biodiesel pero no reportan información estadística, ni tablas de datos; algunos optimizan el proceso de manera secuencial y concluyen sobre la relación existente entre la variable analizada y el rendimiento, con las demás variables constantes, pero no establecen relaciones matemáticas entre variables independientes y de respuesta.

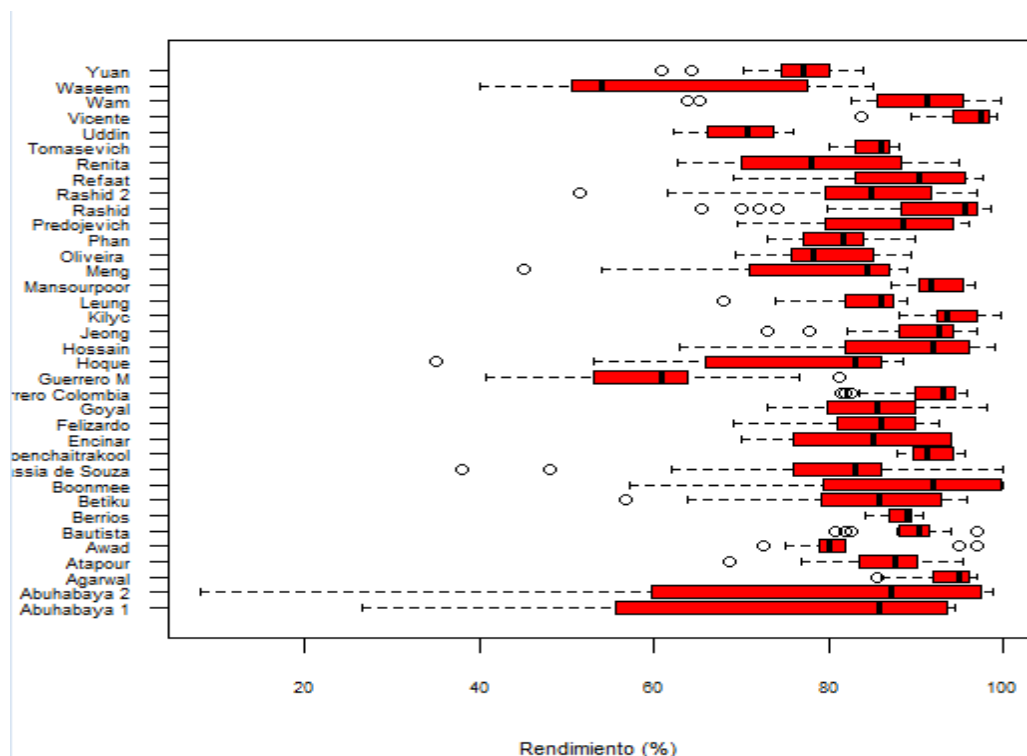


Figura 5. Rendimientos reportados según Investigador

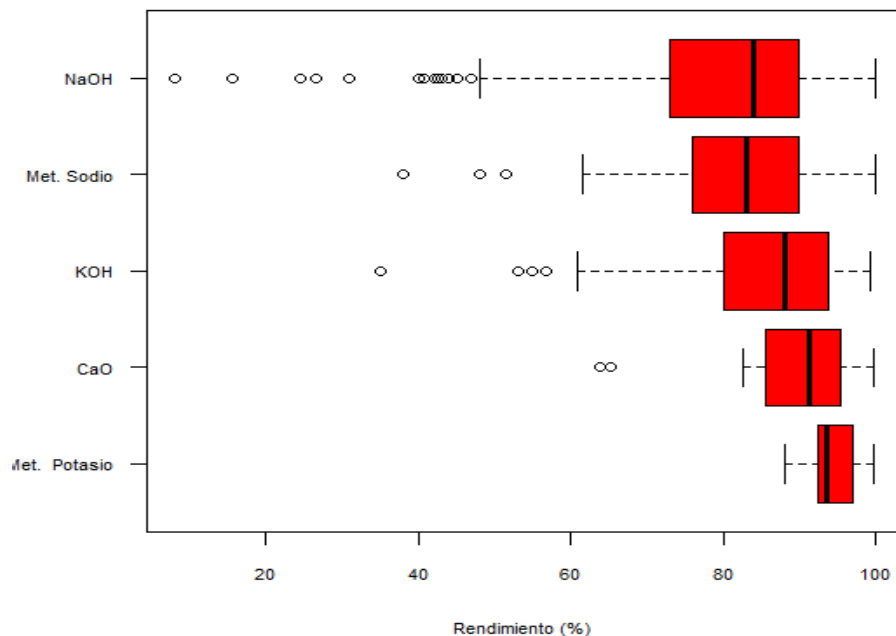


Figura 6. Rendimientos reportados según Tipo de Catalizador

Para complementar la información en la primera fase y realizar la codificación requerida para considerar un modelo que describa la relación entre variables independientes y la variable de respuesta, se realizó una búsqueda adicional con palabras claves relacionadas con estadística y optimización de las variables de producción.

La optimización de las variables de producción de Biodiesel a partir de aceites empezó a ser estudiada recientemente (año 2008 en adelante) utilizando técnicas estadísticas como la Metodología de superficie de Respuesta (MSR); solo se encontró una investigación con esta técnica, realizada en año anterior a 2008, realizada por Vicente, Coterol y Aracil (1998) para optimizar la obtención de Biodiesel a partir de aceite de girasol refinado. Se encontraron 26 artículos en los cuales se utilizó la técnica de optimización de MSR, realizando la transesterificación con catalizadores básicos y metanol; para aceites usados solo se encontraron 7 artículos, y la mayoría de ellos se han desarrollado en el periodo 2011 a 2013, para catalizadores básicos (KOH, NaOH principalmente).

Debido a que es difícil determinar exactamente el aceite original utilizado en los restaurantes o sitios en donde se recolecta el aceite usado, en varios estudios no se indica que tipo de aceite fue utilizado, o el detalle completo de la calidad, lo cual no permite la codificación para ser analizado en comparación con los resultados de otros estudios.

En las Tablas 5 y 6 se presenta la composición reportada para aceites usados y puros, utilizados en las investigaciones, evidenciando la gran variabilidad de la composición aun para el mismo tipo de aceite.

Tabla 4 - Composición de aceites usados.

Aceite	de Cocina desecho	de Freir usado	de Freir usado	de Freir usado	de Cocina desecho	de Girasol desecho	de Cocina desecho	de Desecho Restaurante	de Cocina desecho	de Cocina desecho	de Desecho
Investigador	Bautista	Atapour	Leung	Charoenchai- trakool	Waseem	Al- Hamamre	Lin	Refaat	Meng	Phan	Dizge
Año	2009	2013	2006	2011	2013	2014	2013	2008	2008	2008	2010
Insaturados											
· Ácido oléico C18:1	45,2	37,3	52,9	34,6	22,7	28,0	37,9	23,2	34,3	8,2	30,7
· Ácido linoléico C18:2	39,7	26,8	13,5	29,4	52,3	57,3	21,7	47,34	40,8	1,9	54,4
· Ácido linolénico C18:3	0,2	1,1	0,8	2,5			1,1				0,3
· Ácido araquidónico C20:0	0,4	0,3	0,12	0,2	0,25						0,3
· Ácido palmítico C16:1			4,6	1			3,1				0,2
Saturados											
· Ácido láurico C12:0		0,2		0,4						44,7	
· Ácido mirístico C14:0	0,1	0,7	0,9	1,1		9,2	1,2			16,3	0,2
· Ácido palmítico C16:0	8,8	28,9	20,4	25,8	12,5	5,6	27,1	20,3	16,0	10,6	8,9
· Ácido esteárico C18:0	4,2	4,0	4,8	4,7	4,4		5,4	9,4	5,2	3,3	3,9

Tabla 5 - Composición de aceites puros o refinados.

Aceite	Canola puro	Canola	Canola	Girasol	Girasol	Girasol	Girasol	Girasol
	Leung	Aransiola	Ramadhas	Aransiola	Rashid	Ramadhas	Waseem	Dizge
Investigador / año	2007	2014	2014	2014	2008	2014	2012	2009
Insaturados								
· Ácido oléico C18:1	55,0	62,0	64,4	21,1	33,6	16,93	23,5	34,3
· Ácido linoléico C18:2	24,0	20,0	22,3	66,2	55,2	73,73	64,2	54,8
· Ácido linolénico C18:3	8,8	9,0	8,23					0,1
· Ácido araquidónico C20:0	0,7			0,3			0,16	0,3
· Ácido palmítico C16:1	1,1							0,1
Saturados								
· Ácido mirístico C14:0	0,1							0,1
· Ácido palmítico C16:0	5,5	4,0	3,49		7	6,8	6,8	5,7
· Ácido esteárico C18:0	2,2	2,0	0,85	4,5	3,5	3,26	5,1	3,6

Es reconocido que la composición de ácidos grasos de la materia prima influye en la eficiencia de conversión y las propiedades específicas del Biodiesel obtenido y por ello se ha preparado Biodiesel de diferentes tipos de aceites comestibles y no comestibles, para definir su conveniencia como materia prima de este proceso (Agarwal et al., 2011; Patil & Deng, 2009). No se encontraron estudios que evalúen el rendimiento de Biodiesel en relación con el tipo y cantidad de ácidos grasos contenidos en los aceites utilizados y no todos los artículos reportan el detalle de la composición de los aceites utilizados.

6.2 Evaluación de la Información.

Los resúmenes de la información recopilada se presentan en la Tablas 3, 4, 7 y 8; posteriormente se indican algunos detalles de cada investigación.

En la Tablas 3 y 4 se presenta el resumen de las investigaciones realizadas con aceite de cocina usado y algunos con aceite virgen, para los cuales se reportó una ecuación que representa la relación entre rendimiento y variables que afectan la reacción, utilizando metanol y catalizadores básicos. Para algunas investigaciones que no tenían modelo reportado, pero presentaban los datos correspondientes se utilizó el software **R** para la generación del modelo y para todos los estudios de interés se generaron los modelos con valores reales y codificados, en el primer caso para disponer de la información requerida para el análisis de Homogeneidad de varianzas y la agrupación de información de los estudios y en el segundo caso para corroborar la información presentada en el reporte de la investigación; se encontraron dos modelos generados con **R** que difirieron del presentado en el artículo.

En la Tabla 7 se presenta el resumen de las variables evaluadas en cada investigación y el tipo de diseño de experimentos asociado y en la Tabla 8 se presentan los valores óptimos definidos en cada investigación evaluada.

Tabla 6 - Variables evaluadas en la investigación y el tipo de diseño de experimentos.

Año	Autor	País	Rendimiento Promedio %	Coefficiente de Variación	Catalizador	Relación Alcohol/Aceite	Concentración Cat % w	Temperatura °C	Tiempo reacción	Tipo Modelo (1)	R2 Modelo	Diseño de Experimento - (2)
2013	Atapour	Irán	87,76	6,47%	NaOH	X	X	X	X	Cuad	0,864	CCD
2013	Atapour	Irán	85,78	6,56%	KOH	X	X	X	X	Cuad	0,925	CCD
2013	Betiku	Nigeria	83,64	12,63%	NaOH	X	X	X	X	Cuad	0,999	CCRD
2013	Oliveira	Brasil	79,00	7,53%	NaOH	X	X	X	X	Cuad	0,876	CCD
2009	Rashid	Pakistán	90,53	10,45%	KOH	X	X	X	X	Cuad	0,947	CCRD
2008	Yuan	China	76,90	6,85%	KOH	X	X	X	X	Cuad	0,966	CCD
2012	Waseem	Pakistán	56,00	7,87%	NaOH	X	X	X	X	Cuad	0,830	CCRD
2012	Waseem	Pakistán	84,00	4,72%	KOH	X	X	X	X	Cuad	0,948	CCRD
2013	Amini-Niaki	Irán	76,90	6,84%	KOH	X	X	X	X	Cuad	0,966	CCRD
2012	Goyal	India	84,95	7,30%	NaOH	X	X	X	X	Cuad	0,945	CCRD
2013	Charoenchaitrakool	Tailandia	91,80	2,89%	KOH	X	X	X		Cuad	0,932	Box-Behnken
2013	Guerrero	Colombia	91,40	5,34%	NaOH	X	X	X		N.D.	N.D.	Factorial design
2011	Jazie	India	91,00	N.D.	X	X	X	X		Cuad	0,997	CCD
2011	Jazie	India	95,00	N.D.	X	X	X	X		Cuad	0,997	CCD
2009	Jeong	Korea	90,15	7,00%	KOH	X	X	X		Cuad	N.D.	CCRD
2013	Giwa	Nigeria	69,37	16,01%	NaOH	X	X	X		Cuad	0,980	CCRD
2013	Mansourpoor	Iran	92,47	3,39%	KOH	X	X	X		Cuad	0,927	CCD
2007	Vicente - I	España	95,74	3,10%	KOH	X	X	X		Cuad	0,952	CCD
2006	Singh	Moscu	85,00	19,36%	X	X	X	X		Cuad	0,855	Taguchi Exp design
2010	Boonmee	Tailandia	87,55	16,37%	NaOH	X	X		X	Cuad	0,970	CCD
2013	Abuhabaya	UK	74,98	28,60%	NaOH	X	X		X	Cuad	0,814	CCRD
2012	Abuhabaya	UK	73,86	41,51%	NaOH	X	X		X	Cuad	0,957	CCRD
2009	Wam	Malasia	88,17	11,76%	CaO	X		X	X	Cuad	N.D.	Box Wilson CCD
2012	Guerrero	Mexico	60,46	17,77%	NaOH		X	X	X	Cuad	0,968	CCRD
2009	Berrios	España	88,36	2,22%	KOH		X			Lineal	0,887	Factorial design
2009	Bautista	España	89,43	23,37%	KOH		X	X		Cuad	0,981	Factorial design
2006	Felizardo	Portugal	84,70	7,35%	NaOH	X	X			N.D.	N.D.	N.D.
2013	Rabu	Arabia	79,60	13,13%	NaOH	X	X		X	N.D.	N.D.	N.D.
1998	Vicente	España	96,86	4,63%	NaOH		X	X		Cuad	N.D.	Factorial design &CP
2008	Rashid	Pakistán	82,50	16,07%	X	X	X	X	X	N.D.	N.D.	N.D.
2005	Encinar	España	83,00	11,50%	X	X	X	X		N.D.	N.D.	N.D.

Tabla 7 - Valores óptimos definidos en cada investigación.

Año	Autor	País	Rendimiento Optim %	Valor Acido mg KOH/g	Catalizador	Relación Alcohol/Aceite	Concentración Catalizador % w	Temperatura (o C)	Tiempo reacción (min)	Mezcla RPM	Diseño de Experimento	Observaciones
2013	Atapour	Irán	93,56	0,24	NaOH	9	0,72	65	45	N.D.	CCD	Mezcla restaurante
2009	Berrios	España	89,3	0,26	KOH	6	0,9	60	20	600	Factorial design	Grasa Cerdo
2009	Bautista	España	94,60	3,76	KOH	N.D.	1,3	30	60	700	Factorial design	Aceite de Oliva y Girasol usado
2013	Betiku	Nigeria	99,71	0,50	NaOH	6,2	1,04	63	51,1	N.D.	CCRD	Aceite de Sesamo
2010	Boonmee	Tailandia	99,87	2,59	NaOH	6	1	60	90	400	CCD	Aceite de Jatrofa
2013	Charoenchaitrakool	Tailandia	90,56	0,52	KOH	9,1	1	55	60	400	Box-Behnken	Aceite usado . Dos etapas
2006	Felizardo	Portugal	92,7	0,42	KOH	4,8	0,63	65	60	N.D.	N.D.	Aceite usado - Cafeteria
2013	Guerrero	Colombia	94,31	3	NaOH	6	0,7	50	N.D.	N.D.	Factorial design	Aceite usado - Sector Hotelero
2012	Guerrero	Mexico	81,00	1,87	NaOH	9	1,5	58	130	300	CCD	Aceite vegetal usado - Restaurante
2013	Amini-Niaki	Iran	83,40	N.D.	KOH	5,5	1	51,7	65,5	N.D.	CCDR	Aceite de Girasol
2011	Jazie	India	95,00	0,71	KOH	6	0,5	60	90	600	CCD	Aceite de Mani - No Tabla Datos
2011	Jazie	India	97,00	0,62	KOH	6	1	60	90	600	CCD	Aceite de Canola - No Tabla Datos
2013	Kılıç	Turquia	99,81	0,21	CH3OK	7	1,5	65	10	600	CCD	Aceite de Castor
2009	Jeong	Corea	98,6	0,67	KOH	7,5	1,26	65	20	N.D.	CCRD	Grasa Animal
2009	Rashid	Pakistan	97,80	0,7	KOH	6	0,7	50	65	720	CCRD	Aceite de Girasol
2008	Rashid	Pakistan	97,10	N.D.	NaOH	6	1	60	120	600	N.D.	Aceite de Girasol
2008	Rashid	Pakistan	96,00	N.D.	KOH	6	1	65	120	600	N.D.	Aceite de Canola
2012	Mansourpoor	Iran	98,18	N.D.	KOH	6,8	0,68	48	120	290	CCD	Aceite de Girasol
2013	Oliveira	Brasil	87,40	0,08	NaOH	6	1	60	30	N.D.	CCD	Aceite de Soya
2006	Singh	Moscu	95,8	N.D.	Met-oxido K	4,5	1,59	50	10	240	Taguchi Exp design	Aceite de canola oil
2006	Vicente - I	España	98,00	0,15	KOH	6	1,3	25	60	600	CCD	Aceite de Girasol
2008	Yuan	China	83,34	2,29	KOH	6,5	1	48	65	400	CCD	Aceite usado Canola
2013	Abuhabaya	UK	94,00	0,26	NaOH	7,7	1	35	60	200	CCRD	Aceite de Girasol
2013	Giwa	Nigeria	84,46	0,79	NaOH	6,54	1,22	65	60	600	CCRD	Colocynthis citrullus L. (egusi)
2012	Abuhabaya	UK	97,5	N.D.	NaOH	6	1	65	70	300	CCRD	Aceite Puro y usado
2012	Waseem	Pakistán	N.D.	0,83	NaOH	9	0,75	45	60	600	CCRD	Aceite usado
2012	Waseem	Pakistán	N.D.	0,83	KOH	6	0,75	45	60	600	CCRD	Aceite usado
2012	Goyal	India	98,3	< 1% wt	NaOH	11	1	55	110	N.D.	CCRD	Aceite de Jatrofa Curcas
2005	Encinar	España	94	N.D.	KOH	6	1	65	120	N.D.	N.D.	Mezcla de aceite Oliva y Girasol

Nota: Valores prefijados para el experimento

En esta tabla el efecto de la concentración de AGL no es importante porque todos los

estudios considerados tienen pretratamiento en caso de tener un alto valor inicial de AGL, o desde el inicio fueron disponibles con bajos valores, que no afectan la reacción con catalizadores básicos.

En los estudios que evaluaron el impacto de cuatro variables sobre el rendimiento de Biodiesel, el tiempo de reacción es una de las variables, que desde el punto de vista de estudio de la reacción es una variable de seguimiento. Sin embargo, como es una reacción reversible, cuando se incluye como un factor independiente permite evidenciar si hay efectos cinéticos que deben ser estudiados posteriormente con mayor profundidad. Esto se muestra en los estudios que encuentran que a mayores tiempos de reacción hay menores conversiones, lo que podría estar mostrando, que a las condiciones de Temperatura, Presión y otras estudiadas, el equilibrio de la reacción reversible tiene un efecto importante por lo que es necesario estudiar la cinética de la reacción con más detalle.

A continuación se describen los diferentes experimentos y los hallazgos correspondientes, discriminados según se haya realizado la transesterificación con aceites usados o aceites crudos.

6.2.1 Experimentos con Aceite de cocina Usado.

- Bautista et al. (2009) investigaron la influencia del contenido de AGL, la temperatura y la concentración del catalizador sobre el rendimiento de Biodiesel, utilizando KOH como catalizador y mediante un diseño central compuesto y obtuvieron un modelo de segundo orden. Según este estudio, la concentración de catalizador es el factor más importante con influencia positiva en la pureza del metil-éster de ácidos grasos, pero con influencia negativa en el rendimiento. La concentración de ácidos grasos fue el segundo factor de importancia, con influencia negativa en la pureza y rendimiento; la temperatura tiene impacto

negativo en el rendimiento debido al incremento de la saponificación de triglicéridos y la subsiguiente disolución de metil-ésteres en glicerol. La ecuación obtenida para el rendimiento de Biodiesel, con valores reales de la variables es:

Ecuación 1

$$Y = 86,779 - 9,072 \cdot AG - 0,651 \cdot T + 49,096 \cdot C + 1,234 \cdot FA^2 + 0,052 \cdot AG \cdot T + 0,580 \cdot AG \cdot C + 0,007 \cdot T^2 - 0,200 \cdot T \cdot C - 15,849 \cdot C^2$$

donde:

AG: Ácido graso libre (% peso).

C: Concentración de Catalizador (% en peso).

T: Temperatura (°C).

Y: Rendimiento (% en peso).

- Atapour et al. (2013) utilizó un diseño compuesto central de 5 niveles y cinco factores y la técnica de MSR para estudiar el rendimiento de Biodiesel a partir de aceite usado recolectado en el restaurante de la Universidad de Teherán (Irán), experimentando con catalizadores homogéneos KOH y NaOH. El modelo obtenido con base en los valores codificados fue:

Ecuación 2

$$Y = 90,06 - 0,74 \cdot X_1 - 3,76 \cdot X_2 + 0,74 \cdot X_3 - 0,28 \cdot X_4 - 0,24 \cdot X_5 + 1,9 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,78 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,98 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,32 \cdot X_1 \cdot X_5 - 0,50 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,25 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,29 \cdot X_2 \cdot X_5 - 0,48 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,11 \cdot X_3 \cdot X_5 + 0,46 \cdot X_4 \cdot X_5 - 0,22 \cdot X_1^2 - 2,85 \cdot X_2^2 - 1,88 \cdot X_3^2 - 0,15 \cdot X_4^2$$

donde:

X₁: Temperatura (°C) .

X₂: Relación alcohol/aceite (mol/mol).

X₃: Concentración de Catalizador (% en peso).

X₄: Tiempo de reacción (minutos).

X₅: Tipo de Catalizador.

Y: Rendimiento (% en peso).

El análisis estadístico indicó que la relación alcohol/aceite es el factor más significativo, seguido por la concentración del catalizador y la temperatura de reacción. Las interacciones Temperatura y relación alcohol/aceite y Temperatura-concentración de catalizador son significativas, así como el efecto cuadrático de la relación alcohol/aceite y la concentración de catalizador. El tiempo de reacción y el tipo de catalizador no fueron significativos

- Yuan et al. (2008) estudió la producción de Biodiesel con aceite de canola de desecho con alta concentración de AGL, recolectado en una fábrica de China. El contenido de AGL se redujo mediante destilación y se alcanzó un valor de 2.29 mg KOH/g. El diseño utilizado fue del tipo central compuesto factorial con cinco niveles y cuatro factores, obteniendo el siguiente modelo con valores codificados:

Ecuación 3

$$Y = 83,03 + 0,80 \cdot X_1 + 0,67 \cdot X_2 - 0,17 \cdot X_3 + 0,58 \cdot X_4 - 0,3 \cdot X_1 \cdot X_2 \\ + 0,65 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,39 \cdot X_1 \cdot X_4 - 1,18 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,006875 \cdot X_2 \cdot X_4 \\ + 0,027 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,68 \cdot X_1^2 - 5,05 \cdot X_2^2 - 1,322 \cdot X_3^2 - 0,62 \cdot X_4^2$$

donde:

- X_1 : Relación alcohol/aceite (mol/mol).
- X_2 : Concentración de catalizador (% en peso).
- X_3 : Tiempo de reacción (minutos).
- X_4 : Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).
- Y : Rendimiento (% en peso).

En esta investigación el reporte de Análisis de Varianza (Anova) indica que los términos de las variables con la mayor significancia son: el término cuadrático de la concentración del catalizador, como segundo factor de mayor significancia el efecto cuadrático del tiempo de reacción, seguido por el efecto de las interacciones de Concentración de catalizador y tiempo de reacción. El efecto lineal de la relación molar metanol/aceite y concentración de catalizador fueron más significativos que la temperatura y el tiempo de reacción. De acuerdo con lo

anterior, y debido a la alta significancia de los términos cuadráticos mencionados una pequeña variación de ellos afecta la conversión.

- Charoenchaitrakool & Thienmethangkoon (2011) utilizaron un diseño de experimentos Box-Behnken para investigar las condiciones óptimas de producción de Biodiesel a partir de aceite de palma utilizado en fritura en la cafetería de la universidad de Kasetsart (Tailandia). El experimento se realizó en dos pasos, el primer paso tuvo como fin la esterificación de los AGL con ácido sulfúrico y metanol, reduciendo los AGL hasta 0,5 %. En el segundo paso se realizó la reacción con metanol e hidróxido de potasio como catalizador.

Se investigaron tres variables, la relación molar alcohol/aceite, la concentración de catalizador y la temperatura y se mantuvo el tiempo de reacción como un valor constante en 60 minutos. El artículo presenta un modelo cuadrático que correlaciona el porcentaje de Metil-éster en el producto final con las variables estudiadas; la información del estudio también incluye el rendimiento de Biodiesel, lo que permitió generar la ecuación correspondiente a esta variable de respuesta con el software R, que se presenta a continuación:

Ecuación 4

$$Y = 52,563 - 2,083 \cdot X_1 - 32,977 \cdot X_2 + 1,772 \cdot X_3 + 0,3705 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0306 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,909 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,2233 \cdot X_1^2 - 10,805 \cdot X_2^2 - 0,0265 \cdot X_3^2$$

donde:

- X_1 : Relación alcohol/aceite (mol/mol).
- X_2 : Concentración de catalizador (% en peso).
- X_3 : Temperatura ($^{\circ}$ C).
- Y: Rendimiento (% en peso).

Las variables con mayor significancia son los términos cuadráticos de la relación molar metanol/aceite y la concentración del catalizador. El segundo factor de mayor significancia es el efecto de la interacción Concentración de catalizador y

temperatura. El efecto lineal de la concentración de catalizador es el más significativo.

- Guo (2005) investigó el uso de aceite de desecho y de canola para la obtención de Biodiesel con NaOH como catalizador, realizando un procedimiento similar para ambos tipos de aceites. Concluyó que los cambios en el contenido de ésteres y en el rendimiento de producto en relación con el cambio en la concentración de catalizador siguen la misma tendencia. La concentración óptima de catalizador para el aceite gastado fue 1,1 % en peso, 10 % superior a la requerida para el aceite virgen, y se tiene menor rendimiento en el primer caso.

En esta investigación no se presenta un modelo, pero se determinan los valores óptimos de las variables, una por una. Los resultados indicaron que la reacción fue muy rápida en los primeros minutos alcanzando más del 90% de contenido de metil-éster a los 5 minutos, seguida de una reacción lenta que continúa hasta alcanzar el equilibrio.

La temperatura óptima requerida en esta investigación para la reacción de transesterificación de aceite usado es de 60 ° C, superior a la requerida por el aceite virgen, 45 ° C, lo cual se puede explicar por la mayor viscosidad del aceite gastado. Alta temperatura pueden acelerar la saponificación de triglicéridos y tiene un efecto negativo en el rendimiento del producto, pero puede generar un gran decremento en la viscosidad del aceite que incrementa la solubilidad de aceite en el metanol y mejora el contacto entre las moléculas, para lograr una mejor conversión de triglicéridos.

- Abuhabaya et al. (2013) realizaron la optimización de tres variables: relación molar metanol/aceite, tiempo de reacción y concentración del catalizador, NaOH. El aceite gastado de cocina utilizado en la experimentación fue recolectado en la Cafetería de la universidad Huddersfield (Inglaterra) y el alcohol fue metanol. El diseño experimental fue rotacional compuesto central, de tres factores y cinco

niveles, y el modelo cuadrático obtenido con valores reales de las variables mediante MSR es:

Ecuación 5

$$Y = -259,3 - 1,18 \cdot T + 90,98 \cdot M + 136,78 \cdot C - 0,02 \cdot T \cdot M + 0,06 \cdot T \cdot C + 5,9 \cdot M \cdot C + 0,01 \cdot T^2 - 7,05 \cdot M^2 - 83,34 \cdot C^2$$

donde:

- C: Concentración de Catalizador (% en peso)
- T: Temperatura (° C)
- M: Relación molar alcohol/aceite
- Y: Rendimiento (% en peso).

Los coeficientes de las variables con mayor significancia son el efecto lineal de la relación molar metanol/aceite, la concentración del catalizador y el término cuadrático de la Concentración del Catalizador. En segundo lugar están el efecto cuadrático de la relación molar metanol/aceite y la interacción Concentración de catalizador y relación molar metanol/aceite.

- Waseem, (2012) estudio la producción de Biodiesel a partir de aceite de cocina suministrado por un restaurante local en Pakistán, con valor ácido de 6,12 mgr KOH/gr que fue reducido con pre-tratamiento a 0,83 mgr KOH/gr. La reacción se realizó evaluando varios catalizadores, entre ellos NaOH y KOH y usando Metanol como alcohol, con base en un diseño de experimentos CCRD considerando cuatro variables (relación molar metanol/aceite, tiempo de reacción, temperatura de reacción y concentración del catalizador). El análisis de los datos experimentales indicaron que un modelo de segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos según el análisis estadístico; la Tesis presenta el análisis estadístico y los modelos pero no los datos obtenidos, lo que impide su utilización para el meta-análisis.

Las ecuaciones obtenidas, con valores reales se presentan a continuación para NaOH y KOH, respectivamente:

NaOH

Ecuación 6

$$Y = 76,85 - 1,1006 * T + 2,225 * M - 0,58194 * t + 5,1333 * C + 0,34333 * C * t - 0,12667 * C * T + 4,50 * C * M + 0,01478 * T * t - 0,07611 * t * M - 0,05444 * T * M - 29,8667 * C^2 + 0,00126 * t^2 + 0,00082 * T^2 - 0,1852 * M^2$$

KOH

Ecuación 7

$$Y = -67,4677 + 3,26583 * T + 16,8292 * M + 0,6885 * t + 22,7912 * C + 0,25833 * C * t - 0,05667 * C * T + 0,31667 * C * M - 0,0062 * T * t - 0,02638 * t * M - 0,103890 * T * M - 29,2833 * C^2 - 0,0038 * t^2 - 0,02565 * T^2 - 0,84676 * M^2$$

donde:

C: Concentración de Catalizador (% en peso).

T: Temperatura (°C).

t: Tiempo (minutos).

M: Relación molar alcohol/aceite.

Y: Rendimiento (% en peso).

Los coeficientes de las variables con mayor significancia y secuencia de importancia fueron diferentes en ambos casos, pero hay coincidencia en la importancia de la relación alcohol/ aceite en primer lugar, los efectos cuadráticos de la Concentración de Catalizador y la relación alcohol/aceite, en especial y las interacciones Concentración de Catalizador- Relación alcohol/ aceite en el caso del NaOH y Concentración de Catalizador- Tiempo de reacción y Temperatura de reacción - Relación alcohol/ aceite en el caso del KOH. Las variaciones en las interacciones de la superficie de respuesta para la transesterificación de diferentes materias primas pueden ser atribuidas a los diferentes contenidos de ácidos grasos en los diferentes aceites.

Otras investigaciones realizadas, que no presentan modelos o información estadística, pero que describen los efectos de las variables y algunas de las cuales serán utilizadas para evaluar el modelo propuesto, se relacionan a continuación:

- Akgün & Dere (2007) utilizaron en su análisis tres tipos de aceite de fritura gastados (oliva, girasol y maíz) y los sometieron a un proceso limpieza (lavado, filtración, calentamiento) antes de ser utilizados para producir Biodiesel. El contenido de AGL fue de 2,12%, 0,94% y 0,66 % respectivamente. El estudio evaluó el efecto de la cantidad de catalizador, la relación volumétrica metanol/aceite y el tipo de aceite, considerando tres niveles para cada factor. Los experimentos se realizaron con valores constantes de temperatura (65°C), velocidad de mezcla (1000 rpm) y cantidad de aceite (120 ml). Concluye que la rata de transesterificación incrementa al incrementar la temperatura, pero que el valor máximo de temperatura debe estar alrededor del punto de ebullición del alcohol utilizado en el proceso. No presenta los rendimientos obtenidos en la experimentación, pero la ecuación reportada indica que el principal efecto es la relación volumétrica alcohol/aceite con tendencia positiva, lo que implica que se requiere exceso de alcohol para forzar la reacción hacia la obtención de Biodiesel y evitar la acción reversible de metiléster a ácido graso. No presenta valores óptimos para la reacción.
- Awad et al. (2010) estudiaron dos tipos de aceite de cocina de desecho con etanol y metanol, utilizando NaOH y optimizaron el rendimiento con base en la combinación de cuatro variables: temperatura y tiempo de reacción, cantidad de catalizador y relación molar alcohol/aceite, evaluando una variable a la vez durante la experimentación; también se evaluó el efecto del contenido de AGL en la transesterificación. Los aceites de desecho estaban compuestos por 45% de aceite de palma, 45% de aceite de girasol y 10% de canola, con dos tipos de uso

diferente. El aceite utilizado para freír papas tenía un valor ácido de 0,8-1,4 mg KOH/g y el aceite utilizado para cocinar carne y pescado tenía un valor ácido de 6,5 mg KOH/g.

Los rangos estudiados de cada variable son: temperatura desde 30 hasta 60 ° C; relación alcohol/aceite desde 6:1 hasta 12:1; concentración de catalizador desde 0,5 a 2 % en peso y tiempo de reacción entre 30 y 60 minutos. El desarrollo de la optimización, analizando una variable a la vez, con aceite gastado con valor ácido 1,4 mg KOH/g indicó que:

- La relación molar Alcohol/aceite de 6:1 es la mejor desde el punto de vista de rendimiento y costo, porque el incremento de alcohol no genera rendimientos apreciables de biodiesel. Exceso de alcohol favorece el sentido de la reacción hacia Biodiesel y acelera la reacción; el incremento de alcohol puede contribuir a la disminución de la cantidad de catalizador requerida en experiencias similares, pero contribuye a la formación de emulsión de Biodiesel en la fase de glicerol, reduciendo el rendimiento.
- La concentración de catalizador óptima es 1%, porque al disminuir la cantidad se reduce el rendimiento y un incremento excesivo favorece la saponificación. Sin catalizador la reacción no ocurre a menos que se utilicen métodos supercríticos que requieren altas temperaturas y presiones
- La temperatura de 40 ° C es la recomendable porque obtuvieron rendimientos de 75 a 79 % y con valores 60 ° C y 50 ° C tuvieron dificultades para efectuar la separación, mientras que a 30° C no se evidenció fase de separación, probablemente porque había una pequeña relación de conversión. El incremento de esta variable incrementa el rendimiento y acelera la reacción, pero promueve reacciones paralelas, de modo que la saponificación puede interrumpir la transesterificación

- El tiempo más corto con rendimientos comparables a pruebas anteriores fue 45 minutos
- Realizaron la misma experimentación con aceite con valor ácido de 0,8 mg KOH/g obteniendo rendimiento del orden de 97%, con las condiciones óptimas indicadas anteriormente
- El Metanol es el alcohol recomendado para la transesterificación cuando se tienen altos contenidos de ácidos libres en el aceite, porque con etanol los rendimientos son mucho menores (8%).

Para evaluar el efecto de los AGL se realizó la experimentación con el aceite con 6,5 mg KOH y con las condiciones óptimas definidas para el aceite de bajo valor ácido; el estudio concluye que para obtener rendimientos del orden de 79% es necesario incrementar la concentración de catalizador hasta 1,25 %, debido a que un mayor valor favorece la formación de jabón y neutraliza el efecto del catalizador; con valores superiores a 2 % hay formación de jabón y geles. La transesterificación con el aceite de mayor valor ácido, requiere una relación alcohol/aceite superior a la anterior (6,5:1) para obtener rendimiento del orden de 72,5%, pero valores mucho mayores generan menores rendimientos por la tendencia de los esterres a formar emulsión con el glicerol cuando están expuestos a altas cantidades de alcohol. La temperatura óptima se incrementó a 45 °C y el tiempo de reacción se mantuvo en 45 minutos.

- Ayoola et al. (2012) realizaron la transesterificación de aceite de cocina gastado, con los siguientes rangos de variables: concentración de NaOH desde 0,4 a 1 % peso, metanol de 20 a 40 % en peso, tiempo de reacción de 40 a 120 minutos y temperatura de reacción entre 50 a 60 °C, obteniendo rendimientos de 86% en las condiciones óptimas así: 30% metanol, 0,4 % de NaOH, 60°C y 90 minutos como tiempo de reacción. Este estudio concluye que el rendimiento de Biodiesel se

incrementa al subir la temperatura, alcanzando el valor máximo (86%) a la temperatura de 60 °C. Con respecto a la relación alcohol/aceite esta variable se comporta como una curva que inicia en un punto con el menor valor de la relación y el rendimiento de biodiesel más bajo obtenido en las pruebas (55%), se incrementa hasta un valor máximo de rendimiento (80%) en el valor del 30% y con valores superiores de la relación, empieza a disminuir hasta un rendimiento de 60%; en el valor extremo del rango seleccionado para la relación alcohol/aceite, como se presenta en la Figura 7.

La concentración de catalizador con la cual se obtuvo el mayor rendimiento fue 0,4 %; con concentraciones mayores de catalizador el rendimiento disminuyó y se incrementó la formación de glicerol.

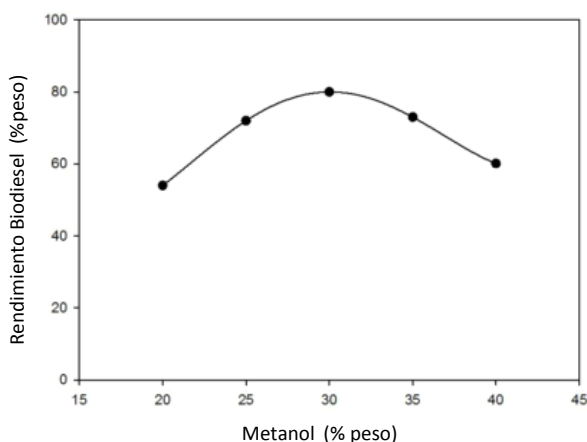


Figura 7 – **Rendimiento Biodiesel (%) vs Cantidad de Metanol (% peso)**

Fuente: Ayoola et al.(2012).

- Uzun et al. (2012) utilizaron aceite de fritura de desecho para investigar el efecto en los rendimientos de Biodiesel de: concentración de catalizador, tiempo de reacción, relación molar alcohol/aceite, diferentes tipos de catalizador (hidróxidos, metóxidos y etóxidos) y los tipos de purificación (lavado con agua caliente,

purificación con silica gel), manteniendo una velocidad de mezcla constante (600 rpm). El valor ácido del aceite gastado fue 0,587 mg KOH/g.

Los experimentos fueron realizados a varias condiciones, así: concentración de catalizador entre 0,4 y 1,5 % peso respecto al aceite, tiempo de reacción entre 5 y 35 minutos, relación molar metanol/aceite entre 3:1 a 12:1 y tiempo de reacción entre 25 y 75 °C. Las condiciones óptimas encontradas fueron 0,5% peso de NaOH, 30 minutos de reacción, 50°C como temperatura de reacción y 7,5:1 como relación metanol/aceite y la purificación con agua destilada caliente, obteniendo rendimientos de Biodiesel del orden de 96%.

Los resultados experimentales indicaron que: el rendimiento fue máximo alrededor del 0,5% de la concentración de catalizador y decrece a valores mayores. El tiempo de reacción no tiene efectos apreciables en el rendimiento, porque desde el valor de 10 minutos los rendimientos son superiores a 80%. La relación metanol/ aceite de 6:1 presenta el mayor rendimiento y es el pico de una tendencia creciente antes de la relación 6:1 y decreciente después de la relación 6:1, de manera similar con lo presentado en la Figura 6. La temperatura de reacción presentó oscilaciones a partir del límite bajo del rango (30 °C) pero siempre se obtuvieron rendimientos superiores al 80%, con rendimiento máximo en 50°C; Temperaturas con valores cercanos o por encima del punto de ebullición del alcohol tienden a acelerar la saponificación de glicéridos por el catalizador alcalino antes de terminar la alcoholólisis, que es un resultado indeseable en la reacción. El estudio comparó varios catalizadores básicos (NaOH, KOH, CH₃ONa, CH₃OK, C₂H₅ONa y C₂H₅OK); el NaOH presentó mejores rendimientos que el KOH, probablemente porque el sodio tiene menor peso molecular que conduce a velocidades de reacción altas.

- Dias et al. (2008) evaluaron la obtención de Biodiesel a partir de aceite de fritura de desecho, aceites refinados de girasol y soya, utilizando diferentes catalizadores (KOH, NaOH and CH₃ONa). Los resultados indican que la concentración de

catalizador de 0,6 % en peso de NaOH para aceite de girasol, 0,8 % para aceite de soya y 0,8 % para aceite de fritura gastado son las condiciones óptimas para obtener biodiesel en especificaciones. Los rendimientos con NaOH variaron entre 76.0 y 97.1 (% en peso) y los mayores valores fueron obtenidos con concentraciones alrededor de 1,0 % en peso para los aceites refinados, pero con aceite gastado el menor rendimiento se obtuvo con 1,2 % en peso de catalizador.

- Hoque et al. (2011) orientaron la investigación para conocer los efectos de los parámetros de proceso en la transesterificación de aceite de cocina usado. El estudio confirma que una relación alcohol/aceite menor de 5:1 es insuficiente para realizar la reacción y el rendimiento disminuye con valores altos. La concentración de catalizador fue estudiada entre 0,75 y 1,75%, y se determinó que el valor con mayor rendimiento (85,6%) es 1,25%; valores menores y mayores reportan rendimientos menores, debido a la formación de jabones; la reacción fue estudiada manteniendo constantes las otras variables (relación molar metanol/aceite 6:1, temperatura 65 °C, tiempo de reacción dos horas y velocidad de mezclado 150 rpm). La evaluación del efecto de la temperatura indicó que a mayores temperaturas, mayores rendimientos, con incrementos en rendimiento cercanos al 5% por cada 5°C de incremento de temperatura. En general el rendimiento máximo se obtiene con tiempos de reacción entre una y dos horas, por encima del mayor valor no se obtienen cambios significativos en rendimiento. La declinación en rendimiento luego de tres horas puede deberse a la naturaleza reversible de la reacción de transesterificación.
- Encinar et al. (2005) utilizaron una mezcla de aceite gastado de oliva y girasol, para estudiar la obtención de Biodiesel a partir de NaOH, KOH y metóxidos de sodio y potasio. Las variables fueron estudiadas en los siguiente rangos: temperatura, desde 25°C hasta 65 °C y concentración del catalizador, desde 0.1 % hasta 1.5 % en peso. En esta investigación se confirma que con valores bajos de relación alcohol/aceite la reacción es incompleta, y con valores muy altos, la separación de

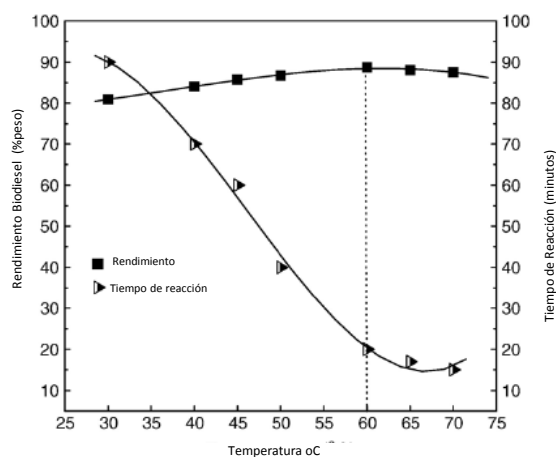
glicerol es más difícil afectando el rendimiento. El porcentaje de ésteres obtenido al experimentar con la concentración de catalizador y la relación alcohol-metanol y temperatura, con tiempo de 120 minutos es máximo (94 %) con un valor de 1% en peso, relación alcohol-aceite 6:1 y temperatura 65 °C; con porcentajes mayores de catalizador se obtienen menores rendimientos, lo que parece estar relacionado con el valor ácido del aceite. Cuando se tiene un elevado contenido de AGL la adición de catalizador compensa la acidez y evita la desactivación del catalizador. La adición de excesiva cantidad de catalizador impulsa la formación de emulsión, incrementa la viscosidad y conduce a formación de geles, dificultando la separación. Se resalta que en esta investigación, a diferencia de otras, no se presenta reducción de rendimientos en el periodo comprendido entre 60 a 120 minutos.

- Hossain & Boyce (2009), junto con otros investigadores realizó diferentes experimentos para obtener Biodiesel a partir de aceites de cocina gastados, obteniendo tendencias similares a las descritas anteriormente, tales como incremento de rendimiento con la relación molar, decremento de rendimiento a altos valores de concentración de catalizador y mejores rendimientos con NaOH que con KOH.
- Karabas (2010) estudio el efecto de la cantidad de catalizador, la temperatura de reacción y la relación molar alcohol aceite, con los siguientes rangos: 0,5% a 1,5% en peso de NaOH; 50 a 60 °C, y 10:1 a 4:1, respectivamente. Los resultados de la experimentación indican que a la temperatura de 50°C se obtiene el mayor rendimiento y a valores mayores decrece. Los rendimientos de Biodiesel operando con concentraciones de catalizador entre 0,5 y 1% son superiores a los rendimientos obtenidos con concentraciones mayores a 1%. Finalmente, a medida que crece la relación molar se incrementa el rendimiento.
- Leung & Guo (2006) utilizaron tres tipos de catalizadores básicos para evaluar aceite de canola y aceite usado. Resaltan que la obtención de biodiesel depende

de las características físicas y químicas de la materia prima y que se requiere suficiente tiempo de reacción para permitir la realización completa de la reacción; las variables operacionales que mostraron más influencia en la formación del éster fueron la cantidad de catalizador y la relación alcohol/ aceite.

En esta investigación se lograron rendimientos de biodiesel máximos de 85,3 % con NaOH y de 86 % con KOH, con las siguientes condiciones: temperatura 70°C, tiempo de reacción 30 minutos y relación alcohol/Aceite 7,5:1, velocidad de mezcla 600 rpm. La tendencia de los rendimientos respecto a la concentración de catalizador es la misma descrita en investigaciones previas; con valores cercanos al 1% la reacción se realiza completamente, pero a valores mayores el rendimiento decrece de forma rápida, casi un 20% en peso y se observó gran cantidad de jabón cuando hay exceso de catalizador; se encontró que para el aceite gastado se requiere un valor ligeramente mayor de catalizador (1,1%) para obtener los mejores rendimientos.

En la Figura 8 se presenta el efecto de la temperatura sobre el rendimiento para aceites de fritura usados.



Efecto de la Temperatura en la Transesterificación de Aceite de Fritura gastado

Figura 8 – Efecto de la temperatura sobre el tiempo de reacción

Fuente:Leung & Guo (2006)..

Los resultados experimentales indican que el tiempo requerido para completar la reacción varía significativamente con la temperatura. Se observó que para aceite de canola puro los rendimientos máximos se presentaron con temperaturas bajas en el rango de 40 a 45 °C pero se incrementó el tiempo requerido para la reacción; a diferencia de lo que ocurre con el aceite puro, los máximos rendimientos obtenidos con aceite gastado se logran con altas temperaturas (cerca de 60 °C), lo cual se puede explicar porque dichas temperaturas reducen drásticamente la viscosidad del aceite gastado favoreciendo su solubilidad en el metanol y mejorando el contacto entre las moléculas aceite-alcohol y por consiguiente se alcanza una mejor conversión de triglicéridos, a pesar de que las altas temperaturas aceleran la saponificación de los triglicéridos y tienen efecto negativo en el rendimiento de Biodiesel. Para los aceites gastados la temperatura óptima depende de la competencia entre la reacción principal de Transesterificación y la saponificación.

Los investigadores concluyeron que entre las variables estudiadas, la cantidad de catalizador y la Relación metanol /aceite tienen mayor influencia en la formación de los esteres, que la temperatura y el tiempo de reacción.

- Meng et al. (2008) realizaron la esterificación de aceite de cocina de desecho con ácido sulfúrico para reducir el contenido de AGL a menos del 1%, y luego realizaron la transesterificación con NaOH y metanol, evaluando el efecto sobre la eficiencia de conversión de las siguientes variables: Relación molar metanol /aceite, cantidad de catalizador, tiempo y temperatura de reacción; buscaron el punto óptimo por medio de análisis ortogonal con tres niveles. Se obtuvo rendimiento de 89,9% en el punto óptimo con las siguientes condiciones: temperatura 50 °C, concentración de catalizador 1%, relación molar alcohol/aceite 6:1 y tiempo de reacción 90 minutos.

De acuerdo con los resultados experimentales concluyeron que:

- La Relación molar alcohol/aceite es una de las variables más importantes que afectan la eficiencia de la conversión y el costo de producción. Relaciones del orden de 2.5 produce dos capas, la inferior es gelatinosa y la superior opaca debido a la presencia de triglicéridos que no han reaccionado. A medida que se incrementa la relación, se incrementa el rendimiento hasta alcanzar un máximo de 88,9% con una relación de 7:1, sin embargo la diferencia respecto al rendimiento con relación 6:1 no es apreciable. Con una relación 8:1 se evidencia que el rendimiento empieza a decrecer.
- El efecto del hidróxido de sodio sobre la eficiencia de la conversión a Biodiesel fue estudiada en el rango de 0,5 a 1,2 %; desde 0,5 % hasta 1% el rendimiento se incrementa, con valor máximo de 85% y a partir de allí empieza a decrecer debido a la formación de emulsión, que incrementa la viscosidad y conduce a la formación de geles.
- El tiempo de reacción contribuye a la conversión, en especial en el rango 30 a 60 minutos, con tiempos mayores el rendimiento se incrementa muy lentamente y es prácticamente constante por encima de 86% y 90 minutos. Se concluye que la reacción esta en equilibrio y la velocidad de reacción es muy baja.
- Aunque la transesterificación puede realizarse a diferente temperatura dependiendo del tipo de aceite, con el aceite usado utilizado se obtuvo la menor conversión a 50 °C. Los resultados indicaron que la conversión decrece a valores cercanos o superiores a la temperatura de ebullición del alcohol, porque este se vaporiza y crea un gran número de burbujas que inhiben la reacción, aun colocando reflujo en el sistema, para evitar pérdidas de metanol. A valores superiores a 60 °C, el rendimiento decrece.

- En este estudio se encontró que la temperatura es el factor más importante, seguido por la concentración de catalizador, el tiempo de reacción la relación molar alcohol/aceite.
- Predojevic & Skrbic (2009) obtuvieron Biodiesel a partir de aceite de fritura con valor ácido 2,58 mg KOH/g (equivalente a 1,29% de AGL sobre aceite usado). con una reacción de transesterificación de dos pasos, trabajando con los siguientes rangos: relación alcohol/aceite 6:1 a 9:1, concentración de catalizador 1.0 a 1.5 % en masa y tipo de catalizador (NaOH and KOH). La investigación indica que el catalizador básico es muy sensible al contenido de AGL y las condiciones de la materia prima tienen efecto determinante en la calidad final del Producto, pero también evidencio que la mayoría de los metil-ésteres no se diferenciaban significativamente bajo los parámetros de reacción estudiados. Los parámetros de reacción influenciaron el rendimiento del producto, así:
 - Concentración de catalizador de 1% en peso permitió obtener altos rendimientos, superiores a los obtenidos con 1,5%.
 - El rendimiento se incrementó al disminuir la relación catalizador/aceite, de forma más pronunciada con el catalizador NaOH respecto al KOH y siempre el rendimiento con KOH (94,8 %) fue superior al obtenido con NaOH (84,3 %).
- Refaat et al., (2008) estudiaron las variables que afectan el rendimiento y las características del biodiesel obtenido a partir de aceite vegetal de desecho. Se evaluaron dos tipos de aceite de desecho y se compararon con los resultados de aceite puro. Este estudio no presenta información estadística, pero tiene información para poder realizar comparaciones con otros estudios.

La investigación utilizó KOH y NaOH como catalizadores, metanol como alcohol y los aceites fueron aceite de girasol usado en fritura hogares máximo tres veces a temperaturas de 120-130 °C y aceite usado en restaurantes de comida rápida, en este caso una mezcla de aceite de maíz, girasol y canola utilizada temperaturas de 150-200 °C, con mayor uso que el de los hogares. El aceite puro fue girasol. La transesterificación se realiza con dos temperaturas (25 y 65 °C), tres relaciones molares (3:1, 6:1 y 9:1), y dos concentraciones de catalizador (0,5 % y 1 % en peso).

El mejor rendimiento (96,15%) fue obtenido con una relación molar alcohol/aceite de 6:1 con hidróxido de potasio al 1% y 65 °C con un tiempo de reacción de una hora, con el aceite de canola puro, seguido por el aceite doméstico y en tercer lugar el de usado en comida rápida. A temperatura de 25°C la reacción fue incompleta, pero a 65°C fue óptima. Como en otros estudios se reporta que con treinta minutos la mayoría de la reacción fue realizada (86,15 % para el aceite puro), y en una hora llegó a 96,15%; valores superiores de tiempo no presentan incrementos apreciables. El incremento de la relación molar de 3:1 a 6:1 incrementa el rendimiento pero por encima de 6:1 es despreciable el efecto. Coincide con otros estudios, en que los rendimientos con KOH son superiores con relación a los obtenidos con NaOH.

- Tomasevic & Siler-Marinkovic, (2003) obtuvieron biodiesel partir de aceite refinado de girasol y de aceite (girasol) de fritura gastados. La investigación estudio las condiciones de reacción que afectan rendimiento y pureza del producto y que incluyen calidad del aceite (valor ácido de 3,81 a 3,91, relación molar etanol/aceite (4.5:1, 6:1 and 9:1), tipo (KOH y NaOH) y concentración de catalizador alcalino (0.5–1.5%), temperatura (25 °C) y tiempo de reacción (treinta minutos).

Concluyeron que valores altos de relación metanol/ aceite altas no tiene efecto significativo en la calidad del metil-éster obtenido y que para aceites de fritura gastados la relación 4.5:1 no es suficiente. También indican que la calidad del

aceite de fritura gastado no tiene un efecto importante en la calidad del biodiesel si se han escogido las condiciones óptimas de la reacción. Concentraciones de catalizador de 1% producen los mejores rendimientos y viscosidades de metil-ésteres, y el tipo de catalizador es importante, obteniendo mejores rendimientos con KOH. Obtuvieron buenos resultados luego de 30 minutos y con 25 °C de temperatura.

6.2.2 Experimentos con Aceite de cocina Crudo.

A continuación se presenta una relación de investigaciones realizadas con aceite vírgenes.

- Freedman et al. (1984) utilizaron metanol y aceites vírgenes (soya y girasol) para experimentar con la reacción de transesterificación y reportaron que altas temperaturas (60 °C en el caso del metanol) favorecen la reacción y proporcionan alta velocidad de reacción y conversión.
- U Rashid & Anwar (2008) investigaron el uso de canola para la producción de Biodiesel. El mejor rendimiento 96% fue obtenido con concentración de catalizador KOH 1%, relación metanol-aceite de 6:1, temperatura de 65 °C, velocidad de mezcla 600 rpm. El tiempo de reacción utilizado fue 120 minutos como valor máximo, pero no reporta disminución de rendimientos en los tiempos superiores a la hora, a diferencia de otros estudios
- Vicente, et al.(2004) utilizo aceite de girasol para la producción de Biodiesel, y evaluó varios catalizadores (NaOH, KOH, Metóxidos), obteniendo mejores resultados con el KOH respecto al NaOH, concluye que la reacción con el hidróxido de sodio es más rápida que con el de potasio. Esta investigación se enfocó en el análisis de la concentración de los metil-ésteres.
- Thirumarimurugan, et. al. (2012) utilizaron aceite de girasol usado para producir Biodiesel y reportan como condiciones óptimas la concentración de Hidróxido de

Sodio de 1%, relación metanol-aceite 6:1, temperatura de 60 °C y tiempo entre una y tres horas para obtener rendimientos del orden de 80%. Esta investigación no reporta los datos o gráficas de la experimentación, ni la calidad del aceite utilizado.

- Yusup & Khan (2010) estudiaron la segunda etapa de la síntesis de Biodiesel (trans-esterificación) a partir de mezclas de aceite de palma y semilla de caucho que previamente habían sido tratadas mediante esterificación con ácido. Utilizaron un diseño ortogonal y concluyeron que la conversión aumento con el incremento de la cantidad de catalizador, manteniendo las otras variables constantes (Relación Alcohol/Aceite, Temperatura, Velocidad de mezcla). Al igual que Freedman et al. (1984), en este estudio se evidencia que la temperatura favorece la producción de Biodiesel, pero a partir de 55 °C, el efecto sobre el rendimiento no es apreciable. La relación alcohol/aceite óptima fue 8:1 y a partir de ese valor se evidencia ligera disminución en el rendimiento debido a la reacción de saponificación que es favorecida por una mayor cantidad de Alcohol. El tiempo de reacción fue considerado hasta 6 horas, pero los primeros 25 minutos son los más importantes, luego se incrementa el rendimiento muy lentamente hasta el tiempo máximo establecido. No se estableció modelo matemático.
- Oliveira Santos et al. (2013) estudiaron la obtención de Biodiesel a partir de aceite de Soya, metanol y NaOH como catalizador. Utilizaron un diseño rotacional compuesto central con cinco niveles y cuatro factores para analizar el efecto de cuatro variables sobre el rendimiento de Biodiesel. Como valores extremos superiores en la experimentación utilizaron valores de temperatura y concentración de catalizador (90° C y 2,5 % peso respectivamente), superiores a los típicos reportados por otros estudios. La ecuación obtenida es:

$$Y = 56,158 - 0,616 \cdot T + 24,805 \cdot C + 3,312 \cdot M + 1,403 \cdot t + 0,231 \cdot T \cdot C \\ - 14,84 \cdot C^2 - 0,183 \cdot M^2 - 0,016 \cdot t^2$$

donde:

- C: Concentración de Catalizador (% en peso)
 T: Temperatura (°C)
 t: Tiempo de reacción (minutos)
 M: Relación molar alcohol/aceite
 Y: Rendimiento (% en peso).

Los coeficientes de las variables con mayor significancia son el efecto lineal de la Temperatura y la concentración del catalizador, luego siguen los términos cuadráticos de la Concentración del Catalizador, tiempo de reacción y relación molar alcohol/aceite. La interacción significativa es la temperatura - Concentración de catalizador,

- Goyal et al. (2012) optimizaron los parámetros para reducir el contenido de ácidos grasos libres (14,6%) de la Jatrofa Curvas y maximizar el rendimiento de Biodiesel a partir del aceite tratado. El diseño utilizado fue un diseño Compuesto Central de cinco niveles y cuatro factores; el contenido de AGL se redujo a 0,34% y el rendimiento de Biodiesel fue 98,3%. las variables analizadas fueron relación alcohol /aceite, concentración de catalizador, temperatura y tiempo de reacción. La ecuación de segundo orden obtenida con valores reales se presenta a continuación:

$$Y = 343,90 + 34,43 C - 8,34 \cdot T - 0,46 \cdot t - 15,19 \cdot M - 0,93 \cdot C \cdot T - 0,035 \cdot C \\ \cdot t + 0,58 \cdot T \cdot M + 0,0023 \cdot T \cdot t + 0,25 \cdot T \cdot M + 0,04 \cdot t \cdot M - 1,25 \cdot C^2 \\ + 0,075 \cdot T^2 + 0,006 \cdot t^2 + 0,0023 \cdot M^2$$

donde:

- C: Concentración de Catalizador (% en peso).
- T: Temperatura (°C).
- t: Tiempo de reacción (minutos).
- M: Relación molar alcohol/aceite.
- Y: Rendimiento (% en peso).

En esta investigación no se presenta la información estadística detallada pero concluye que las variables con mayor significancia son la Concentración del Catalizador, tiempo de reacción y relación molar alcohol/aceite.

Utilizando el software estadístico **R** con los datos reportados se obtiene la misma ecuación y la significancia de los coeficientes de las variables. Además de la significancia ya indicada, las interrelaciones Temperatura-concentración del catalizador, Temperatura- Relación molar y tiempo relación molar son significativas. El efecto cuadrático más importante es el de la temperatura y el segundo es el tiempo de reacción. A diferencia de otras ecuaciones presentadas anteriormente el efecto cuadrático es positivo, con excepción de la Temperatura.

- Jazie et al. (2011) realizaron la investigación para determinar el mejor catalizador y el comportamiento de las diferentes variables de operación sobre el rendimiento de biodiesel, con aceite de canola y de maní como materia prima y con hidróxidos de sodio y potasio como catalizadores. Definieron que el mejor rendimiento era obtenido con el hidróxido de potasio y realizaron la optimización de las variables con un diseño Central Compuesto con dos niveles y tres factores, con seis réplicas del punto central y la Metodología de superficie de respuesta. Los valores ácidos de ambos aceites son bajos 0,71 mgKOH/g para el aceite de canola y 0,62 mgKOH/g para el aceite de maní.

La información que se presenta en esta investigación es gráfica y evidencia el comportamiento de una variable en varios puntos manteniendo las demás

constantes para los dos aceites evaluados, así como la optimización de las variables de operación con KOH como catalizador. Las ecuaciones de segundo orden codificadas son presentadas a continuación:

Aceite de maní

Ecuación 10

$$Y = 94,86 - 10,87 \cdot X_1^2 + 2,64 \cdot X_2 - 9,71 \cdot X_2^2 + 1,85 \cdot X_3 - 10,62 \cdot X_3^2 + 0,81 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,07 \cdot X_1 \cdot X_3 + 3,2 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Aceite de canola

Ecuación 11

$$Y = 97,03 - 11,61 \cdot X_1^2 + 2,64 \cdot X_2 - 10,46 \cdot X_2^2 + 1,85 \cdot X_3 - 11,38 \cdot X_3^2 + 0,81 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,07 \cdot X_1 \cdot X_3 + 3,2 \cdot X_2 \cdot X_3$$

donde:

X_1 : Concentración de catalizador (% en peso).

X_2 : Relación alcohol/aceite (mol/mol) .

X_3 : Temperatura ($^{\circ}$ C).

Y: Rendimiento (% en peso).

Las variables significativas en esta investigación son la relación alcohol/aceite, Temperatura de reacción y las interacciones Concentración del catalizador-relación alcohol/aceite, Concentración del catalizador-Temperatura y relación alcohol/aceite-Temperatura, y todos los efectos cuadráticos.

Jeong et al., (2009) evaluaron la producción de Biodiesel a partir de grasa animal con valor ácido de 0,71 mg KOH/g utilizando un diseño central compuesto rotacional con cinco niveles y tres factores y metodología de superficie de respuesta. las variables analizadas fueron relación alcohol /aceite, concentración de catalizador y temperatura. el catalizador fue KOH y el alcohol metanol. La ecuación de segundo orden obtenida con valores reales se presenta a continuación:

$$Y = 30,761 + 0,782 \cdot T + 36,672 \cdot C + 3,074 \cdot M - 0,007 \cdot T^2 - 9,986 \cdot C^2 - 0,049 \cdot M^2 + 0,079 \cdot T_1 \cdot C + 0,021 \cdot T \cdot M - 2,225 \cdot C \cdot M$$

donde:

T: Temperatura (°C).

C: Concentración de Catalizador (% en peso).

M: Relación alcohol/aceite (mol/mol).

Y: Rendimiento (% en peso).

En este experimento todas las variables fueron significativas, siendo mayores los efectos lineales que los cuadráticos, y entre estos la concentración del catalizador fue la más significativa.

- Jeong & Park (2009) utilizaron aceite de castor para la producción de Biodiesel. El aceite tenía valor ácido de 18,3 mgKOH/g. Utilizaron un diseño central compuesto rotacional con cinco niveles y tres factores y metodología de superficie de respuesta; el catalizador fue KOH y el alcohol fue metanol. Las variables analizadas fueron relación alcohol /aceite, concentración de catalizador y temperatura. La ecuación de segundo orden obtenida con valores reales se presenta a continuación:

• Ecuación 13

$$Y = 23,827 - 1,125 \cdot T + 8,647 \cdot M + 84,527 \cdot C + 0,011 \cdot T^2 - 0,422 \cdot M^2 - 24,862 \cdot C^2 + 0,020 \cdot T_1 \cdot M + 0,02 \cdot T \cdot C - 1,191 \cdot C \cdot M$$

El análisis de varianza indica que la concentración de catalizador es la variable más significativa tanto en el efecto lineal como cuadrático. La siguiente variable en significancia es la relación Alcohol/aceite.

- Mansourpoor & Shariati (2012) utilizaron aceite de girasol para producir biodiesel y realizaron la optimización de las variables de producción con un Diseño central compuesto con cinco niveles y tres variables, con KOH como catalizador y metanol. Las variables utilizadas fueron Temperatura, concentración de catalizador y relación molar etanol/aceite.

La ecuación resultante de la experimentación con base en el DCC es la siguiente:

Ecuación 14

$$Y = 93,359 - 2,024 \cdot X_1 + 0,186 \cdot X_2 - 1,219 \cdot X_3 - 0,396 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,228 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,20 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,61 \cdot X_1^2 - 2,295 \cdot X_2^2 - 1,334 \cdot X_3^2$$

donde:

- X_1 : Temperatura ($^{\circ}$ C).
- X_2 : Relación alcohol/aceite (mol/mol).
- X_3 : Concentración de Catalizador (% en peso).
- Y: Rendimiento (% en peso).

Los efectos que tienen mayor influencia en la producción de Biodiesel son el efecto lineal de Temperatura y concentración de catalizador, seguidos por el efecto lineal de la relación Alcohol/aceite y los efectos cuadráticos de la concentración del catalizador y la relación alcohol/aceite y finalmente las interacciones temperatura-concentración del catalizador y temperatura relación alcohol/aceite.

- Betiku & Adepoju (2013) obtuvieron Biodiesel a partir de Ajonjolí. La experimentación se realizó con cuatro variables; Temperatura de reacción, concentración de catalizador, tiempo de reacción y relación alcohol/aceite, con, cinco niveles y un Diseño Central Compuesto Rotacional. El catalizador fue NaOH y el alcohol, metanol. El aceite tenía valor ácido de 0,5 mgKOH/g. La ecuación obtenida en este estudio, con las variables codificadas, es la siguiente:

Ecuación 15

$$Y = 92,87 + 2,43 \cdot X_1 + 4,08 \cdot X_2 + 3,01 \cdot X_3 + 6,97 \cdot X_4 - 1,38 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,14 \cdot X_1 \cdot X_4 - 1,81 \cdot X_1 \cdot X_3 - 1,42 \cdot X_2 \cdot X_3 - 4,27 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,34 \cdot X_2 \cdot X_4 - 2,72 \cdot X_1^2 - 4,88 \cdot X_2^2 - 0,98 \cdot X_3^2 - 2,948 \cdot X_4^2$$

donde:

- X_1 : Temperatura de reacción (°C).
- X_2 : Concentración de Catalizador (% en peso).
- X_3 : Tiempo de reacción (minutos).
- X_4 : Relación alcohol/aceite (mol/mol).
- Y : Rendimiento (% en peso).

En este estudio se indicó que todos los coeficientes de las variables son significativos, pero tienen mayor impacto los términos lineales, en especial la relación Metanol/Aceite, seguido por la concentración del catalizador y el tiempo de reacción.

- Boonmee, et al. (2010) utilizaron aceite de Jatrofa Curcas con un valor ácido de 2.59 mg KOH/g para obtener Biodiesel y evaluaron el efecto de las siguientes variables: Tiempo de reacción, concentración de catalizador y relación alcohol/aceite. El catalizador utilizado fue NaOH y metanol y el Diseño Central Compuesto Rotacional de cinco niveles y tres factores fue la base para definir los efectos sobre el sistema. La ecuación obtenida fue:

Ecuación 16

$$Y = 92,87 + 7,90 \cdot X_1 + 0,21 \cdot X_2 + 7,04 \cdot X_3 - 7,70 \cdot X_1^2 - 5,18 \cdot X_2^2 - 5,16 \cdot X_3^2 + 1,98 \cdot X_1 \cdot X_2 - 10,05 \cdot X_1 \cdot X_3 + 2,17 \cdot X_2 \cdot X_3$$

donde:

- X_1 : Relación alcohol/aceite (mol/mol).
- X_2 : Concentración de Catalizador (% en peso).
- X_3 : Tiempo de reacción (minutos).
- Y : Rendimiento (% en peso).

Los resultados de este estudio fueron similares a los de Jeong. et al.

Otras investigaciones que muestran una tendencia similar fueron realizadas por:

- Razali, et al. (2010) quienes realizaron la transesterificación de aceite de palma con KOH soportado en una estructura de sílice (SBA) y metanol; evaluó la influencia de cuatro variables (Temperatura de reacción, concentración de catalizador, tiempo de reacción y relación alcohol/aceite), con un Diseño Central Compuesto con cuatro variables y cinco niveles, considerando ocho puntos axiales y seis puntos centrales (repeticiones). A diferencia de los estudios que obtienen Biodiesel con catalizadores homogéneos, los valores de la optimización de cada variable (Temperatura 70°C, relación alcohol/ aceite 11,6, Concentración del catalizador 3,91% y Tiempo de reacción 5 Horas), son superiores a los reportados para los primeros, pero la ecuación que mejor se adapta a los resultados de la experimentación es también una ecuación de segundo orden, que se presenta a continuación con valores codificados:

Ecuación 17

$$Y = 76,68 + 8,79 \cdot X_2 + 12,44 \cdot X_3 + 9,06 \cdot X_4 - 11,77 \cdot X_1^2 - 4,98 \cdot X_2^2 - 5,38 \cdot X_3^2 - 2,78 \cdot X_4^2 + 3,22 \cdot X_1 \cdot X_4 + 3,50 \cdot X_3 \cdot X_4$$

donde:

- X_1 : Temperatura de reacción (° C).
 X_2 : Relación alcohol/aceite (mol/mol).
 X_3 : Concentración de Catalizador (% en peso).
 X_4 : Tiempo de reacción (horas).
Y: Rendimiento (% en peso).

Las variables e inter-relaciones significativas se indican en la ecuación en donde se eliminaron las variables o efectos no significativos. La ecuación refleja que los efectos cuadráticos son significativos y de signo negativo como en otros estudios con catalizador homogéneo.

- Zhang, et. al (2010) experimentó con aceite de semillas de *Zanthoxylum bungeanum* (vegetal de la familia de las rutáceas) con alto contenido de aceites grasos libres (16,01 mg KOH/g equivalentes a 8.0%); inicialmente el contenido de AGL fue reducido a un valor inferior a 2 mg KOH/g mediante esterificación catalizada con sulfato férrico y posteriormente realizó la transesterificación con un catalizador básico heterogéneo (óxido de calcio).

Los investigadores realizaron una primera aproximación a las mejores condiciones de operación por el método de un factor a la vez y luego utilizaron MSR para optimizar las condiciones de transesterificación y obtuvieron una ecuación polinomial cuadrática que representa la conversión a Biodiesel. El diseño utilizado fue del tipo factorial Box–Behnken con tres factores y tres niveles y considero 12 puntos del factorial y tres puntos centrales (repeticiones). Los factores estudiados fueron la relación alcohol/aceite, cantidad de catalizador y tiempo de reacción y la ecuación obtenida es:

Ecuación 18

$$Y = 93,11 - 0,54 \cdot X_1 + 6,12 \cdot X_2 + 7,92 \cdot X_3 - 4,86 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,88 \cdot X_1 \cdot X_3 - 2,36 \cdot X_2 \cdot X_3 - 6,79 \cdot X_1^2 - 4,29 \cdot X_2^2 - 3,62 \cdot X_3^2$$

donde:

- X_1 : Relación alcohol/aceite (mol/mol).
- X_2 : Concentración de catalizador (% en peso).
- X_3 : Tiempo de reacción (horas).
- Y : Rendimiento (% en peso).

Las variables más significativas de acuerdo con el análisis estadístico son la Concentración de catalizador (% en peso) y el Tiempo de reacción (horas), junto con efecto cuadrático de la Relación molar alcohol/aceite. Al igual que en otros experimentos se evidencia que el efecto cuadrático de relación alcohol-aceite es significativa con signo negativo y que los efectos lineales del catalizador y tiempo de reacción también son significativos.

- Singh et al. (2006) evaluaron los efectos de catalizadores alcalinos en el rendimiento de Biodiesel y en la formación de jabón, realizando experimentos con Hidróxidos y Metóxidos de sodio y potasio, comparándolos en base molar mediante un diseño experimental de cuatro factores y tres niveles. El aceite utilizado fue canola y el alcohol, metanol. Las otras variables estudiadas fueron la temperatura de reacción, Concentración de catalizador y relación alcohol/aceite.

Las condiciones óptimas de operación para maximizar la producción de biodiesel se determinaron mediante análisis estadísticos y el resultado de la investigación indicó que los metóxidos son mejores catalizadores que los hidróxidos; la ecuación obtenida es la siguiente:

Ecuación 19

$$Y = 100,44 - 2,71 \cdot A + 6,15 \cdot C + 4,82 \cdot T + 3,93 \cdot M - 15,64 \cdot A \cdot C \\ + 19,85 \cdot A \cdot T - 12,92 \cdot A^2 - 10,76 \cdot C^2 - 8,73 \cdot T^2 + 6,81 \cdot M^2$$

donde:

- A: Tipo de Catalizador (Hidróxido o Metóxido de sodio o potasio).
- C: Concentración de Catalizador (% en peso) .
- T: Temperatura (° C).
- M: Relación alcohol/aceite (mol/mol).
- Y: Rendimiento (% en peso).

En esta investigación no se realizó el análisis de significancia de las variables ni la información disponible permite realizar dicha estimación; la ecuación es cuadrática y la mayoría de los efectos cuadráticos son negativos, similar a lo encontrado en otros estudios.

- Waseem et al. (2012) estudiaron el uso de la metodología de superficie de respuesta para optimizar la producción de Biodiesel a partir de aceites de girasol y salvado de arroz, utilizando catalizadores químicos (NaOK, KOH y NaOCH₃), catalizadores enzimáticos (Novozyme-435 y A.N. Lipasa) y metanol; la

investigación se realizó, utilizando un DCC y los valores ácidos reportados fueron 0,70 mg KOH/g para el aceite de girasol (comparable con otros estudios), mientras el valor ácido para el aceite de salvado de arroz fue menor de 32,9 .70 mg KOH/g reportado en otros estudios.

Aunque los rendimientos reportados en esta investigación son muy bajos (en el rango 54.8 %-73.4 %), para la producción con KOH y NaOH, reporta que el modelo cuadrático es el que mejor se ajusta a todos los datos experimentales, tanto para los catalizadores químicos como para las enzimas. No se presentan los datos y las ecuaciones resultantes de la investigación, pero se presenta la información estadística (ANOVA) de los diferentes catalizadores y aceites utilizados en la investigación. Los coeficientes de las variables más significativos, resultado del análisis, son el efecto lineal de la concentración del catalizador y los efectos cuadráticos de la concentración del catalizador y la temperatura de reacción y en menor medida la relación alcohol/aceite.

En otro estudio realizado por Waseem & Adnan (2012) para obtener Biodiesel a partir de aceite de Rúgula (*Eruca sativa*), con valor ácido de 0,68 mg KOH /g, utilizando tres diferentes catalizadores básicos, concluyeron que el orden de efectividad para obtener el producto es $\text{NaOCH}_3 > \text{KOH} > \text{NaOH}$; en este estudio realizado con un DCCR, se estudiaron las variables: Temperatura de reacción, concentración de catalizador, tiempo de reacción y relación alcohol/aceite. Se encontró que para los catalizadores NaOH y KOH es común el efecto lineal significativo de la concentración de catalizador, y la relación alcohol/aceite, así como la interacciones concentración de catalizador-tiempo de reacción y todos los términos cuadráticos.

- Waseem (2012) realizó como tesis de grado la investigación con aceite de palma, aceite de semillas de algodón, maíz, linaza y diferentes catalizadores, entre ellos varios catalizadores básicos, con condiciones similares a las indicadas anteriormente, para el aceite gastado; para todas las experimentaciones

realizadas, los datos se ajustan a un modelo cuadrático. A continuación se presenta la ecuación correspondiente al rendimiento de Biodiesel obtenido con aceite de Arroz y con los catalizadores NaOH y KOH.

NaOH – Aceite de Arroz

Ecuación 20

$$Y = -38,929 + 24,6658 \cdot C + 0,38113 \cdot t + 2,65347 \cdot T + 11,6485 \cdot M + 0,2365 \cdot C \cdot t + 0,01967 \cdot C \cdot T - 0,7483 \cdot C \cdot M - 0,0079 \cdot t \cdot T + 0,00697 \cdot t \cdot M - 0,0467 \cdot T \cdot M - 27,496 \cdot C^2 - 0,0023 \cdot t^2 - 0,02184 \cdot T^2 + 0,04628 \cdot M^2$$

KOH – Aceite de Arroz

Ecuación 21

$$Y = -66,9145 - 35,0308 \cdot C + 0,2004 \cdot t - 0,20003 \cdot T + 11,6485 \cdot M + 1,8179 \cdot M + 0,1298 \cdot C \cdot t + 0,5123 \cdot C \cdot T - 0,0283 \cdot C \cdot M - 0,0076 \cdot t \cdot T + 0,01112 \cdot t \cdot M - 0,06383 \cdot T \cdot M - 0,02832 \cdot C^2 - 0,00025 \cdot t^2 - 0,0004 \cdot T^2 + 0,41745 \cdot M^2$$

donde:

C: Concentración de catalizador (% en peso).

t: Tiempo de reacción (minutos).

T: Temperatura (°C).

M: Relación alcohol/aceite (mol/mol).

Y: Rendimiento (% en peso).

La concentración del catalizador fue el efecto lineal de mayor significancia con ambos catalizadores, los efectos cuadráticos de la relación molar para ambos catalizadores y la concentración de catalizador para el KOH, y las interrelación tiempo de reacción-temperatura es común para ambos catalizadores.

- Lee et al. (2011) utilizó aceite de jatrofa (*jatropha curcas*) para producir biodiesel, con óxidos de magnesio y calcio como catalizador y metanol, como alcohol. El Diseño Central Compuesto estuvo basado en cinco niveles y cuatro factores. Las variables estudiadas fueron: Temperatura de reacción, concentración de catalizador, tiempo de reacción y relación alcohol/aceite. Se realizaron ajustes a diferentes tipos de modelo y el modelo cuadrático fue el que se ajustó mejor a los datos experimentales. La ecuación obtenida fue:

Ecuación 22

$$Y = 85,17 + 2,54 \cdot t + 2,29 \cdot M + 17,37 \cdot T + 7,21 \cdot C + 0,19 \cdot t \cdot M - 4,06 \cdot t \cdot T - 2,56 \cdot t \cdot C + 0,94 \cdot M \cdot T + 0,19 \cdot M \cdot C - 9,31 \cdot T \cdot C + 0,010 \cdot t^2 - 0,36 \cdot M^2 - 8,49 \cdot T^2 - 4,74 \cdot C^2$$

donde:

- t: Tiempo de reacción (horas).
M: Relación alcohol/aceite (mol/mol).
T: Temperatura (oC).
C: Concentración de Catalizador (% en peso).
Y: Rendimiento (% en peso).

Los resultados del análisis estadístico (ANOVA) indican que los coeficientes de las variables con gran influencia son: Temperatura de reacción, concentración de catalizador, tiempo de reacción y relación alcohol/aceite, las interacciones Tiempo de reacción-Temperatura, Tiempo de reacción-Concentración del catalizador y Temperatura- Concentración del catalizador, y los términos cuadráticos que son significativos son la temperatura de reacción y la Concentración del catalizador. Los valores de las variables experimentales fueron muy diferentes a los utilizados para los catalizadores básicos homogéneos pero el tipo de ecuación y las variables significativas coinciden con otras investigaciones.

- Rashid, Anwar, & Arif, (2009) obtuvieron Biodiesel a partir de aceite de girasol y utilizaron MSR para optimizar las variables. Evaluaron cuatro variables con dos niveles y un diseño central compuesto rotacional: la ecuación cuadrática obtenida fue la siguiente:

Ecuación 23

$$Y = 97,87 + 1,84 \cdot X_1 + 4,16 \cdot X_2 + 1,36 \cdot X_3 + 6,26 \cdot X_4 - 0,81 \cdot X_1^2 - 3,33 \cdot X_2^2 - 1,25 \cdot X_3^2 - 3,78 \cdot X_4^2 - 2,20 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,02 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,84 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,02 \cdot X_2 \cdot X_3 - 3,99 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,18 \cdot X_3 \cdot X_4$$

donde

- X_1 : Relación alcohol/aceite (mol/mol).
- X_2 : Concentración de catalizador (% en peso).
- X_3 : Temperatura (°C).
- X_4 : Tiempo de reacción (minutos).
- Y: Rendimiento (% en peso).

El estudio concluyó que en el rango experimental, los términos lineales y cuadráticos de la concentración del catalizador y el tiempo de reacción son los factores más significativos, así como la interacción catalizador y tiempo de reacción.

- Boulifi et al. (2010) estudiaron la producción de Biodiesel a partir de aceite de maíz, con KOH como catalizador y metanol. Los datos básicos indicaron no linealidad del modelo por ello se justificó la planeación de un diseño más complejo, que el diseño inicial (dos niveles y dos variables), Expandiendo a un DCC para ajustar los datos a un modelo de segundo orden, con el siguiente resultado:

Ecuación 24

$$Y = 98,2 + 1,06 \cdot X_1 + 0,32 \cdot X_2 - 0,21 X_1 \cdot X_2 - 0,1 \cdot X_1^2 + 0,82 \cdot X_2^2$$

donde:

- X_1 : Concentración de Catalizador (% en peso).
 X_2 : Temperatura (°C).
Y: Rendimiento (% en peso).

Las variables de proceso que tienen influencia significativa en el rendimiento de Biodiesel son la Temperatura y la Concentración de catalizador, siendo esta última la más significativa. La interrelación mayor significancia es la temperatura.- concentración de catalizador, y su influencia negativa en el proceso debido a la formación de sub-productos (jabones).

En resumen, todos los estudios revisados con aceites de cocina usados, refinados o crudos, concluyen que un modelo cuadrático, por lo general con valores de coeficiente de determinación R^2 superiores a 0,85, es el que mejor representa del comportamiento de las variables en la producción de biodiesel, siendo afectado de manera directa y positiva en primera instancia por la concentración del catalizador, en segunda por la Relación alcohol- aceite; el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción no son igual de significativos en todos los modelos. Se asume que la velocidad de mezcla utilizada en los experimentos asegura la reacción y solo es evaluada en dos estudios. Solo dos estudios han realizado el análisis con el AGL como variable independiente, lo que impide su inclusión en el modelo. Sin embargo para este caso, el disponer de un valor bajo de AGL significa que el efecto de esta variable puede ser muy bajo sobre el rendimiento de Biodiesel.

Las conclusiones a partir del análisis crítico de la información y de las tablas indicadas anteriormente son:

- Poca información sobre el efecto de las variables en el rendimiento de la producción de Biodiesel a partir de aceite de cocina usado, con catalizadores homogéneos básicos, soportada con un modelo matemático.

- Se evidenció que el número de estudios con información completa y en condiciones de experimentación similares es limitado.
- Cada estudio tiene sus propias particularidades y en ningún caso, los resultados son comparados estadísticamente con los de otros estudios.
- Diversidad en el propósito de las investigaciones, en los rangos de las variables analizadas y en la combinación de variables estudiadas en ellos. En esta investigación se definió el tipo de catalizador a utilizar, hecho que reduce la posibilidad de disponer de información abundante sobre el tema.
- La Calidad del aceite no está completamente identificada en todos los estudios, lo que impide la correcta codificación de la información.
- Los rangos analizados para obtención de Biodiesel a partir de aceite de cocina usado son similares a los evaluados para aceites crudos o refinados, y estos últimos han orientado los valores iniciales de la experimentación realizada con aceites usados.
- Los rendimientos son muy variables y pueden ser resultado de la calidad del aceite utilizado, de la eficiencia de las separaciones (recuperación de producto), de las condiciones operativas del experimento o condiciones no reportadas durante la etapa experimental.
- Los valores del coeficiente de determinación R^2 reportados para las investigaciones que presentan un modelo en los resultados de la experimentación, son superiores a 0,85% indicando que existe un buen ajuste entre los modelos cuadráticos propuestos y los valores experimentales.
- Los coeficientes de los términos cuadráticos de las variables son negativos indicando que existe un punto máximo para la variable, y las interacciones que predominan son la temperatura- concentración de catalizador, concentración de catalizador - relación metanol/aceite y temperatura- relación alcohol/aceite. Es de resaltar que el tipo de interacciones y su significancia depende de las variables bajo análisis.

6.3 Selección de Estudios y Extracción de datos

Debido a que las investigaciones con base en diseños de experimentos y aplicando la Metodología de superficie de Respuesta (MSR) para el análisis y definición de valores óptimos de las variables, son una fuente de información valiosa para el análisis comparativo de los diferentes estudios, en virtud de las medidas estadísticas que arrojan y que permiten evaluar la homogeneidad de los estudios y considerar su posible mezcla o combinación para generar un modelo matemático es importante seleccionar los estudios y modelos que tengan la mejor información para realizar el análisis y considerar su integración.

Con base en la información presentada en la Tablas 2, 6 y 7, y las descripciones de cada modelo realizadas en la sección 6.2 Evaluación de la información, se seleccionaron las investigaciones y modelos asociados para realizar agrupaciones y Meta-análisis, considerando los siguientes criterios:

- Utilización del mismo tipo de catalizador.
- Concentración de Ácidos Grasos libres menores a 3 % para la Transesterificación.
- Disponibilidad de Información completa sobre el experimento.
- Tipo de variables y número utilizados.

Para realizar la definición de los experimentos que tendrían la posibilidad de ser integrados se crearon tres grupos teniendo en cuenta la información del número de variables estudiadas (2, 3 o 4); a continuación se revisó cuales investigaciones habían considerado las mismas variables, encontrando grandes diferencias en la combinación de las variables o insuficiencia de datos que permitieran efectuar análisis cuantitativo para realizar la comparación.

El grupo de estudios que utilizó cuatro variables iguales en la experimentación (concentración de catalizador, relación metanol-aceite, temperatura y tiempo de

reacción) está conformado por trabajos realizados por Atapour et al. (2013), Oliveira Santos et al. (2013) y Betiku & Adepoju (2013). De estas Investigaciones se resalta que:

- Solo dos de ellas fueron realizadas con Aceite usado, uno desde el inicio con bajo contenido de AGL.
- El aceite usado con alto contenido de AGL fue sometido a pre-tratamiento (Yuan, 2008) y no especifica el tipo de catalizador.
- Se asume que es posible utilizar un aceite virgen con rango de AGL cercano a un aceite usado como información para el modelo.

El grupo de estudios que utilizó tres variables para la experimentación con aceites usados o crudos está conformado por los trabajos realizados por Charoenchaitrakool & Thienmethangkoon (2011), Guerrero, et al. (2013), Jazie et al. (2011), Jeong et al. (2009), Kılıç et al. (2013), Mansourpoor & Shariati (2012), Vicente, et al. (2007), Singh et al. (2006), Encinar et al. (2005), Boonmee et al. (2010), Abuhabaya et al. (2013), Guerrero, et al. (2010), Bautista et al. (2009), Felizardo et al. (2006). De estas Investigaciones se resalta que:

- De catorce investigaciones, seis utilizaron las variables: relación alcohol/aceite, concentración de catalizador y temperatura, cada uno con niveles diferentes como se presenta en la Tabla No 6; cuatro utilizaron las variables: relación alcohol/aceite, concentración de catalizador y tiempo de reacción; una utilizó las variables: relación alcohol/aceite, temperatura y tiempo de reacción; una utilizó las variables: concentración de catalizador, temperatura y tiempo de reacción; una utilizó las variables: valor ácido, temperatura y tiempo de reacción y una utilizó las variables; valor ácido, relación alcohol/aceite y concentración de catalizador.

- Solo tres investigaciones corresponden a trabajos con aceites usados, las demás se realizaron con aceites crudos o refinados y aunque definieron el modelo con MSR, dos de ellas no presentan los datos.

El grupo de estudios que utilizó dos variables estos conformados por un experimento realizado por Vicente, et al. (2007) con las variables relación alcohol/aceite y concentración de catalizador y uno por Rabu, et al. (2013) y las variables consideradas fueron concentración de catalizador y temperatura.

De acuerdo con lo anterior, se realizaron las siguientes agrupaciones para realizar análisis de homogeneidad de varianzas, con el fin de evaluar la posibilidad de disponer de una agrupación de datos combinados para desarrollar el modelo que represente el comportamiento de las variables en la producción de Biodiesel:

- Un Grupo con cuatro variables y catalizador NaOH, conformado por las investigaciones realizadas por Atapour et al. (2013), Oliveira Santos et al. (2013) y Betiku & Adepoju (2013).
- Un Grupo con cuatro variables y catalizador KOH, conformado por las investigaciones realizadas por Atapour et al. (2013) y Yuan et al. (2008).
- Un Grupo con Tres variables y catalizador KOH, conformado por las investigaciones realizadas por Charoenchaitrakool & Thienmethangkoon (2011) y Mansourpoor & Shariati (2012).

A partir de los datos reportados en cada investigación y utilizando el software estadístico R se reprodujeron los modelos reportados en las investigaciones seleccionadas para datos codificados y datos reales, con el fin de disponer de la información estadística requerida para el tipo de análisis orientado por la técnica de Meta-análisis.

En los Anexos 1 a 7 se presentan los modelos obtenidos con valores reales, con excepción del Anexo 3 correspondiente a la información reportada por Betiku & Adepoju (2013)

que presenta un error en la tabla de Análisis de Varianza, detectado al utilizar el software R; adicionalmente la varianza residual obtenida para esta investigación es muy diferente a la obtenida en las otras investigaciones, razón por la cual se retira del grupo en que se había considerado.

6.4 Análisis Homogeneidad de Varianzas.

Se realizó prueba de Homogeneidad de Varianza para los grupos seleccionados que utilizaron cuatro y tres variables experimentales según el catalizador NaOH o KOH, de acuerdo con la información recopilada de los modelos con valores reales.

El resultado de la aplicación de la pruebas de Hartley (grados de libertad iguales entre los experimentos) y Bartlett (grados de libertad diferentes entre los experimentos), se presenta en las Tablas 9 a 11 para cada grupo. Se concluye que es posible considerar que dos experimentos tienen homogeneidad y podría evaluarse agrupación de los datos para obtener un modelo con datos combinados.

Tabla 8 - Análisis Varianza F-max de Hartley.

Atapour & Yuan - KOH		
Hipótesis: H_0: No hay diferencias significativa entre varianzas		
	Atapour	Yuan
Tamaño de la muestra	15	15
Varianza	8,38	4,15
Relación de Varianzas (F max)		2,019
Probabilidad		0,093
Valor de Referencia (Probabilidad)		0,050
F máxima para 0,05 a 15 grados de libertad		2,403
Como F máx es menor que el valor de F máx. a 0,05 y 15 gl - se acepta la Homogeneidad de la Varianza		

Tabla 9 - Prueba de Bartlett.

Atapour & Oliveira - NaOH

Hipótesis: H_0 : No hay diferencias significativa entre varianzas

	Atapour	Oliveira
Tamaño de la muestra	15	12
Varianza	4,53	9,503
U Barlett		2,855
Valor critico de Chi cuadrado		
con 1 grado de libertad y 0,05 de probabilidad		3,841
Como U es menor que el valor de Chi Cuadrado se acepta la Homogeneidad de la Varianza		

Tabla 10 - Prueba de Bartlett.

Mansourpour & Charoenchaitrakool - KOH

Hipótesis: H_0 : No hay diferencias significativa entre varianzas

	Mansourpour	Charoenchaitrakool
Tamaño de la muestra	5	10
Varianza	1,1174	1,3595
U Barlett		0,519
Valor critico de Chi cuadrado		
con 1 grado de libertad y 0,05 de probabilidad		3,841
Como U es menor que el valor de Chi Cuadrado se acepta la Homogeneidad de la Varianza		

De acuerdo con el resultado de la prueba de homogeneidad de varianzas, los estudios considerados para ser agrupados se indican a continuación:

Cuatro variables – Catalizador NaOH: Atapour y Oliveira.

Cuatro variables – Catalizador KOH: Atapour y Yuan.

Tres variables – Catalizador KOH: Mansourpour y Charoenchaitrakool

6.5 Desarrollo y Evaluación de Modelos propuestos.

Para generar los modelos correspondientes a cada uno de los conjuntos de datos seleccionados se utilizó el Software **R** utilizando la librería (paquete) Regression Modeling

Strategies (**rsm**), que genera modelos considerando la Metodología de Superficie de Respuesta.

Para disponer de la información para generar el modelo se creó un archivo consolidado para cada uno de los grupos de datos seleccionados y se colocó en el formato requerido para correr el software R.

6.5.1 Modelo Atapour –Oliveira.

El Modelo obtenido para el conjunto de datos totales conformado con la información de Atapour et al. (2013), Oliveira Santos et al. (2013) con NaOH como catalizador, se presenta en el Anexo 8.

El Modelo tiene un coeficiente de determinación ajustado de $R_{Aj}^2=0,5484$; los resultados del ANOVA se presentan en la Tabla 12.

Tabla 11 - Análisis Varianza Modelo Atapour –Oliveira.

	Grados Libertad	Suma de Cuadrados	Promedio Cuadrados	F	Pr(>F)
Primer Orden	4	962,24	240,56	11,62	1,9E-06
Interacción dos vías	6	165,65	27,61	1,33	2,6E-01
Cuadrático puro	4	570,64	142,66	6,89	2,4E-04
Residual	42	869,81	20,71		
Falta de Ajuste	35	846,05	24,17	7,12	5,8E-03
Error Puro	7	23,76	3,39		

El Diagrama de caja y bigotes de los residuales presentado en la Figura 9, permite evidenciar el número de valores atípicos que se presentan en este conjunto de datos. Al eliminar tres datos y generar nuevamente el modelo, se obtiene un coeficiente de determinación ajustado de $R_{Aj}^2=0,677$, con un valor de falta de ajuste de 0,027 que se presenta en la Tabla 13 y en el Anexo 9.

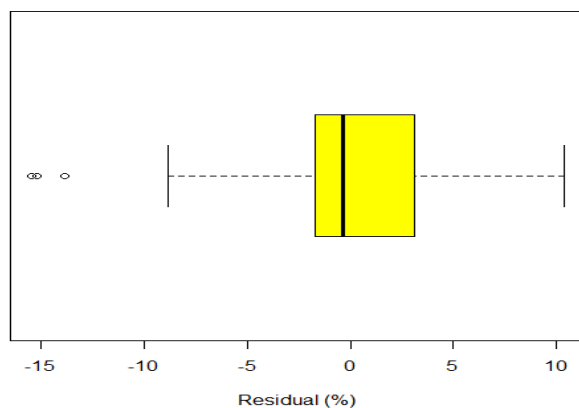


Figura 9. Diagrama de Caja y Bigotes. Residuales de Modelo Original Atapour - Oliveira

Tabla 12 - Análisis Varianza Modelo Ajustado Atapour –Oliveira

	Grados Libertad	Suma de Cuadrados	Promedio Cuadrados	F	Pr(>F)
Primer Orden	4	723,35	180,84	33,70	7,0E-11
Interacción dos vías	6	137,19	22,87	4,26	3,1E-03
Cuadrático puro	4	450,31	112,58	20,98	1,9E-08
Residual	31	166,36	5,37		
Falta de Ajuste	25	150,09	6,00	2,21	1,6E-01
Error Puro	6	16,27	2,71		

La gráfica de probabilidad de residuales presentada en la figura 10, corresponde al modelo ajustado luego de eliminar los valores atípicos; se aprecia concentración de los datos en la zona central y unas pocas desviaciones en los extremos, sin desviaciones sustanciales de la linealidad que permite asumir normalidad en la distribución de los datos. Se resalta que los rangos para utilizar el modelo deben ser definidos con base en los rangos de las investigaciones asociadas, y que son:

- Relación Molar Alcohol/aceite: 3 – 11
- Concentración de Catalizador (%peso) 0,5 – 1,4

- Temperatura de Reacción (°C) 50 – 75
- Tiempo de Reacción (minutos) 30 – 75

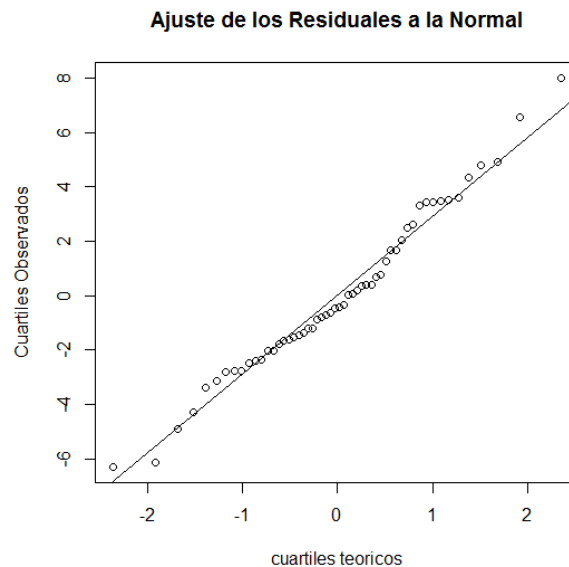


Figura 10. Curva Probabilidad de Residuales - Modelo Ajustado Atapour – Oliveira.

La Figura 11 compara los valores reales de rendimiento de Biodiesel con los valores calculados con la ecuación obtenida, se aprecia que los valores están distribuidos a lo largo de la línea de pendiente uno, con algunos datos muy alejados de dicha línea con porcentajes de desviación del orden del 8%, que explican el valor del coeficiente de determinación.

Los valores calculados de NSE y de RSR son 0,762 y 0,488 respectivamente, que indican que la ecuación puede predecir de manera aceptable los rendimientos de Biodiesel en los rangos definidos para uso del modelo, de acuerdo con los valores establecidos como referencia en la sección 4.5.2.

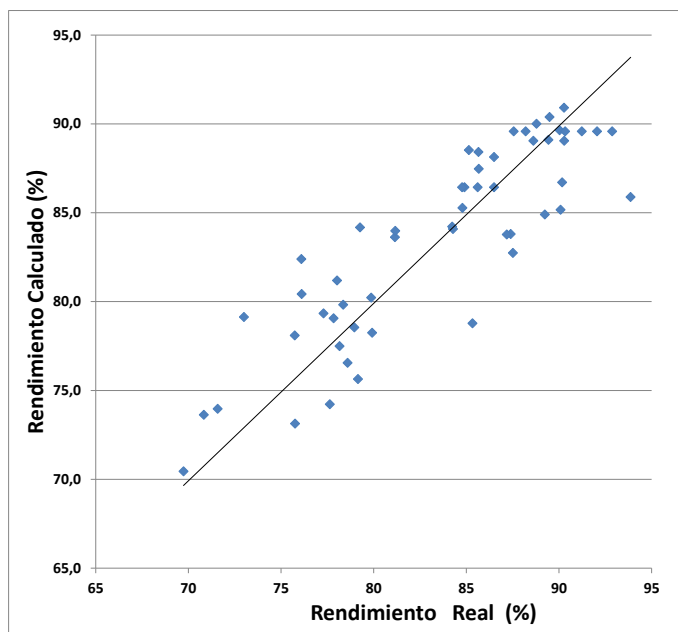


Figura 11. Valor Calculado vs. Predicho Modelo Ajustado Atapour -. Oliveira.

La ecuación obtenida con el modelo ajustado es la siguiente:

Ecuación 25

$$Y = 20,82 + 0,535 \cdot T + 22,943 \cdot C + 4,786 \cdot M + 0,930 \cdot t + 0,056 T \cdot C + 0,011 \cdot T \cdot M - 0,002 \cdot T \cdot t - 0,245 \cdot C \cdot M - 0,105 \cdot C \cdot t + 0,001 \cdot M \cdot t - 0,006 \cdot T^2 - 8,977 \cdot C^2 - 0,287 \cdot M^2 - 0,0064 \cdot t^2$$

donde:

- C: Concentración de Catalizador (% en peso).
- T: Temperatura (°C).
- t: Tiempo (minutos).
- M: Relación molar alcohol/aceite.
- Y: Rendimiento (% en peso).

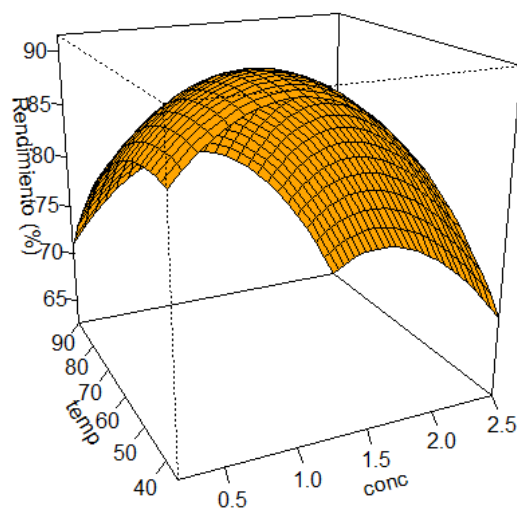
Los coeficientes estadísticamente significativos de la ecuación de acuerdo con el resultado del ANOVA, cuyo detalle se presenta en el Anexo 9, son:

- Los términos cuadráticos de la Concentración y la Relación Molar Alcohol-Aceite en primer lugar, con probabilidad menor de 0,001 y en segundo lugar el término cuadrático del tiempo de reacción con probabilidad menor de 0,01. Los términos lineales de la Concentración de Catalizador, Relación Molar Alcohol-Aceite y Tiempo de Reacción tienen probabilidad menor de 0.05.
- La interacción Concentración de Catalizador – Tiempo de Reacción tiene probabilidad menor de 0.1 y las otras interacciones no son relevantes.

La representación tridimensional de rendimiento frente a diferentes variables agrupadas en parejas, en donde se evidencia el punto óptimo del proceso se presenta en las Figuras 12 a 15, concluyendo que el punto óptimo para este grupo de datos es el siguiente:

- Concentración de Catalizador NaOH (%peso): 1,14
- Relación Molar Alcohol –Aceite: 8,00
- Temperatura de Reacción (° C): 61,94
- Tiempo de Reacción (minutos): 52,5
- Rendimiento calculado en el punto óptimo (%): 89,7

En las gráficas es evidente que el proceso es impactado por la probabilidad de que se presenten las reacciones secundarias de saponificación e hidrólisis cuando se exponen a tiempos superiores a los que se han encontrado como los recomendables. Por otro lado exceso de catalizador favorece la saponificación y dificulta la separación por la producción de geles y trae consigo pérdida de producto reduciendo el rendimiento de Biodiesel. Adicionalmente, como se mencionó anteriormente, el exceso de metanol dificulta la decantación por gravedad, de manera que el rendimiento aparente de ésteres decrece debido a que parte del glicerol puede permanecer en la fase del Biodiesel.



Punto óptimo con Relación Molar Alcohol - aceite: 8.0, Tiempo de Reacción 52.5 minutos

Figura 12. Modelo Atapour-Oliveira. Temperatura (°C) vs. Concentración de catalizador (%peso).

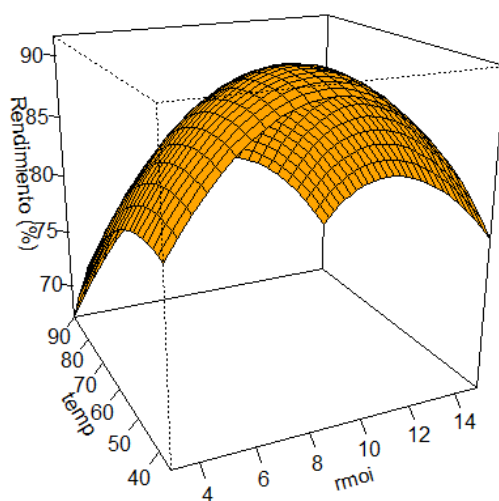


Figura 13. Modelo Atapour-Oliveira. Temperatura (°C) vs Relación Molar Alcohol-Aceite

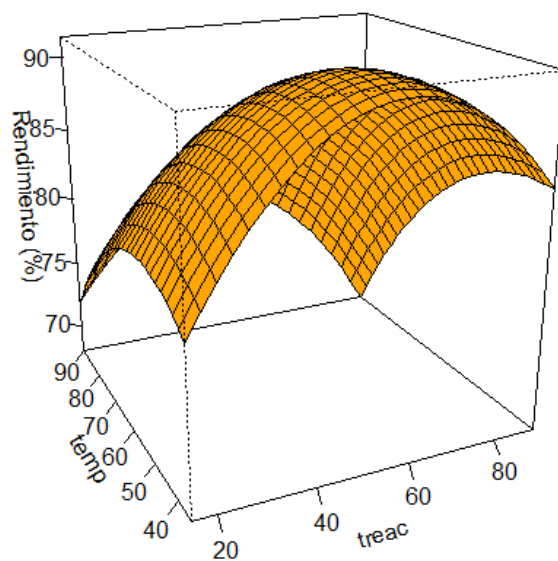


Figura 14. Modelo Atapour-Oliveira. Temperatura (°C), Tiempo de Reacción (minutos)

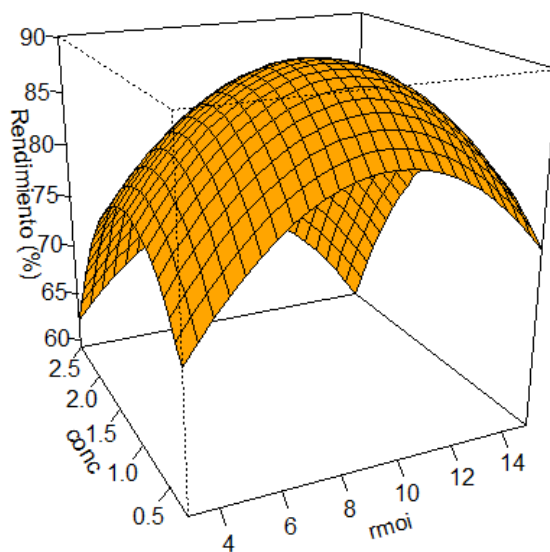


Figura 15. Modelo Atapour-Oliveira. Concentración de Catalizador(%peso), vs. Relación Molar Alcohol-Aceite

Para complementar el análisis sobre el impacto de usar dos grupos de datos en este modelo se realizó una prueba de la significancia o efecto de tener dos bloques en el conjunto de datos, para ello se realizó la prueba con el software SAS y el resultado indicó que no es significativo.

6.5.2 Modelo Atapour – Yuan.

El Modelo para el conjunto de datos totales conformado con la información de Atapour et al. (2013) y Yuan et al. (2008) con KOH como catalizador, se presenta en el Anexo 10.

El Modelo tiene coeficiente de determinación ajustado de $R_{Aj}^2=0,361$, que es un valor muy bajo pero que se ve afectado por valores atípicos los cuales se pueden conocer mediante el Diagrama de caja- bigotes de los residuales presentado en la Figura 16. Los resultados detallados del ANOVA se presentan en la Tabla 14.

Tabla 13 - Análisis Varianza Modelo Original Atapour –Yuan

	Grados Libertad	Suma de Cuadrados	Promedio Cuadrados	F	Pr(>F)
Primer Orden	4	951,91	237,98	7,56	9,5E-05
Interacción dos vías	6	54,08	9,01	0,29	9,4E-01
Cuadrático puro	4	483,01	120,75	3,84	9,1E-03
Residual	45	1415,67	31,46		
Falta de Ajuste	35	1391,86	39,77	16,70	2,145 E-5
Error Puro	10	23,81	2,38		

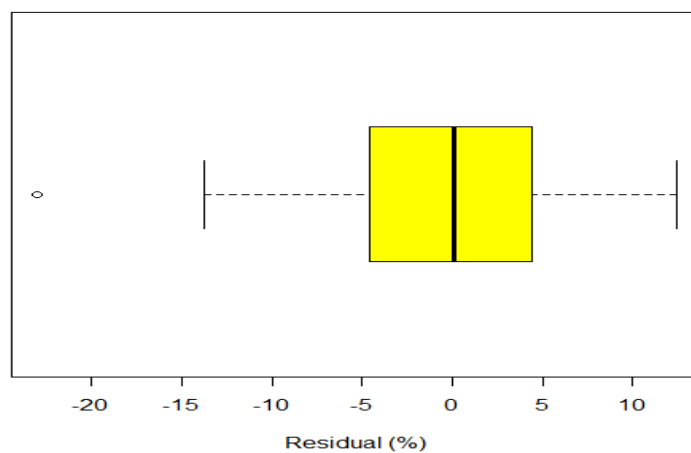


Figura 16. Diagrama de caja de Bigotes - Atapour - Yuan KOH

Una vez eliminados los valores atípicos del conjunto de datos, se corrió nuevamente el modelo, obteniendo el coeficiente de determinación ajustado de $R^2_{Aj}=0,383$, El detalle del modelo se presenta en el Anexo 11 y en la Tabla 15 se presenta el Análisis de Varianza correspondiente.

Tabla 14 - Análisis Varianza Modelo Ajustado Atapour – Yuan

	Grados Libertad	Suma de Cuadrados	Promedio Cuadrados	F	Pr(>F)
Primer Orden	4	1023,68	255,92	13,78	5,6E-07
Interacción dos vías	6	70,31	11,72	0,63	7,0E-01
Cuadrático puro	4	531,44	132,86	7,16	2,3E-04
Residual	37	687,01	18,57		
Falta de Ajuste	27	663,2	24,56	10,32	2,5E-04
Error Puro	10	23,81	2,38		

Los valores calculados de la Eficiencia de Nash-Sutcliffe (NSE) y de la Relación de la raíz de los cuadrados medios del error (RCME) - desviación estándar de las observaciones (RSR) son 0,532 y 0,684 respectivamente, que indican que la ecuación no es aceptable para predecir el rendimiento de Biodiesel, confirmando la orientación dada previamente por el coeficiente de determinación. En la Figura 17, se presenta la gráfica de cuantiles teóricos frente a los observados, en donde se aprecia una gran dispersión y asimetría de los datos que implica el rechazo de la normalidad de un conjunto de datos.

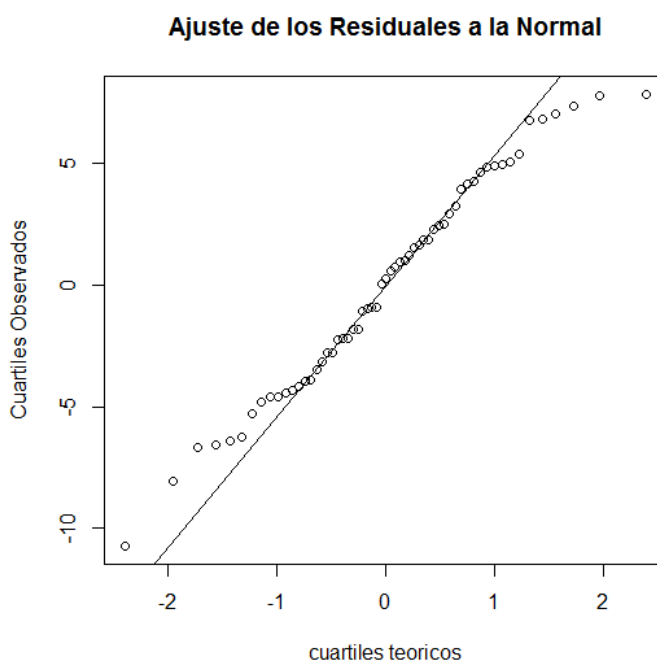


Figura 17. Curva Probabilidad de Residuales Modelo Ajustado Atapour – Yuan.

El análisis de los datos reales frente a los valores calculados evidencia que con valores extremos (mínimo y máximo) de catalizador o temperatura los rendimientos se afectan significativamente a nivel experimental y el modelo no los representa. También es posible asumir que en algunos datos los rendimientos pueden estar afectados por las técnicas de separación y su realización efectiva, porque aún están en proceso de mejora y no están estandarizadas. Adicionalmente las calidades de los aceites gastados y su pretratamiento no son exactamente iguales en ambos experimentos y pueden afectar a la reacción de transesterificación.

Se resalta que los datos existentes en la bibliografía revisada presentan gran variabilidad porque los autores reportan experimentos para condiciones particulares (País, Aceites más usados en el sitio, tipo de industria donde se utilizan, diferentes condiciones de cocción, entre otros), que también impactan los resultados de las investigaciones.

6.5.3 Mansourpour y Charoenchaitrakool.

El Modelo para el conjunto de datos totales conformado con la información de Mansourpour & Shariati (2012) y Charoenchaitrakool & Thienmethangkoon (2011) con KOH como catalizador, se presenta en el Anexo 12.

El Modelo tiene coeficiente de determinación ajustado de $R_{Aj}^2=0,590$ y Los resultados detallados del ANOVA se presentan en la Tabla 16. El análisis del Diagrama de caja-bigotes de los residuales presentado en la Figura 17 indica que hay dos valores atípicos, por lo cual el modelo original se puede ajustar eliminando dichos valores para analizar si el modelo generado nuevamente tiene una mejor representación del comportamiento del grupo de datos seleccionado, en el proceso de transesterificación.

Tabla 15 - Análisis Varianza Modelo Original Mansourpour y Charoenchaitrakool.

	Grados Libertad	Suma de Cuadrados	Promedio Cuadrados	F	Pr(>F)
Primer Orden	3	60,982	20,33	5,83	3,7E-03
Interacción dos vías	3	28,677	9,56	2,74	6,5E-02
Cuadrático puro	3	112,782	37,59	10,78	1,0E-04
Residual	25	87,21	3,49		
Falta de Ajuste	18	87,21	4,85	193,80	1,0E-07
Error Puro	7	0,175	0,03		

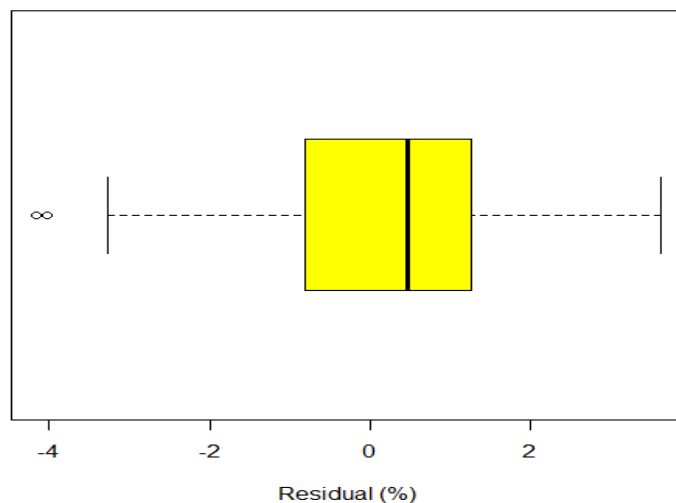


Figura 18. Diagrama de caja de Bigotes - Mansourpour y Charoenchaitrakool.

Una vez eliminados los dos valores atípicos del conjunto de datos, se corrió nuevamente el modelo, obteniendo el coeficiente de determinación ajustado de $R^2_{Aj}=0,743$. El detalle del modelo se presenta en el Anexo 13 y en la Tabla 17 se presenta el Análisis de Varianza correspondiente.

Tabla 16 - Análisis Varianza Modelo Ajustado - Mansourpour y Charoenchaitrakool.

	Grados Libertad	Suma de Cuadrados	Promedio Cuadrados	F	Pr(>F)
Primer Orden	3	60,003	20,00	8,86	4,4E-04
Interacción dos vías	3	31,422	10,47	4,64	1,2E-02
Cuadrático puro	3	137,412	45,80	20,29	1,2E-06
Residual	23	51,934	2,26		
Falta de Ajuste	16	51,759	3,23	129,40	4,5E-07
Error Puro	7	0,175	0,03		

La gráfica de probabilidad de residuales presentada en la figura 19, corresponde al modelo ajustado, luego de eliminar los valores atípicos; se aprecia concentración de los

datos en la zona central y simetría sin desviaciones sustanciales de la linealidad que permite asumir normalidad en la distribución de los datos. Se resalta que los rangos para utilizar el modelo deben ser definidos con base en los rangos de las investigaciones asociadas, y que son:

- Relación Molar alcohol/aceite: 5,2 – 10,4
- Concentración de catalizador (%peso) 0,5 – 1,14
- Temperatura de Reacción (°C) 50 – 60

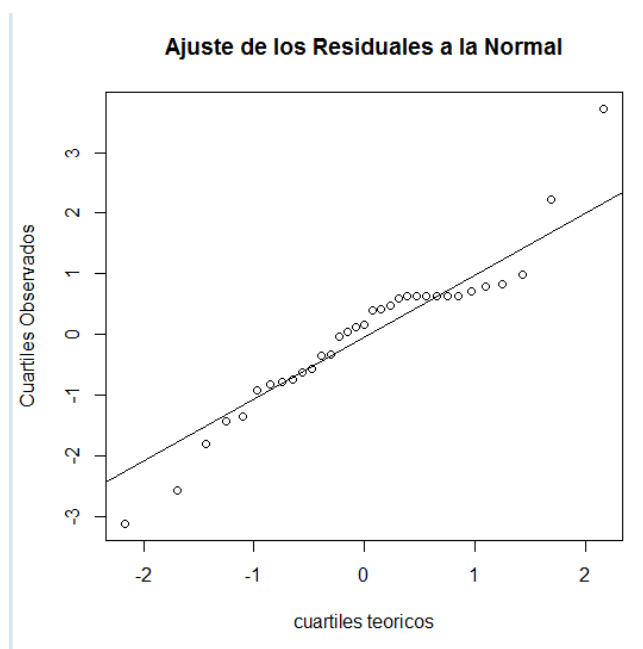


Figura 19. Curva Probabilidad de Residuales - Modelo Ajustado Mansourpour y Charoenchaitrakool

La Figura 20 compara los valores reales de rendimiento de Biodiesel con los valores calculados con la ecuación obtenida, se aprecia que los valores están distribuidos a lo largo de la línea de pendiente uno, con algunos datos alejados de dicha línea, con

porcentajes de desviación inferiores al 4%, que explican el valor del coeficiente de determinación.

Los valores calculados de NSE y de RSR son 0,741 y 0,509 respectivamente, que indican que la ecuación puede predecir de manera aceptable los rendimientos de Biodiesel en los rangos definidos para uso del modelo, de acuerdo con los valores establecidos como referencia en la sección 4.5.2.

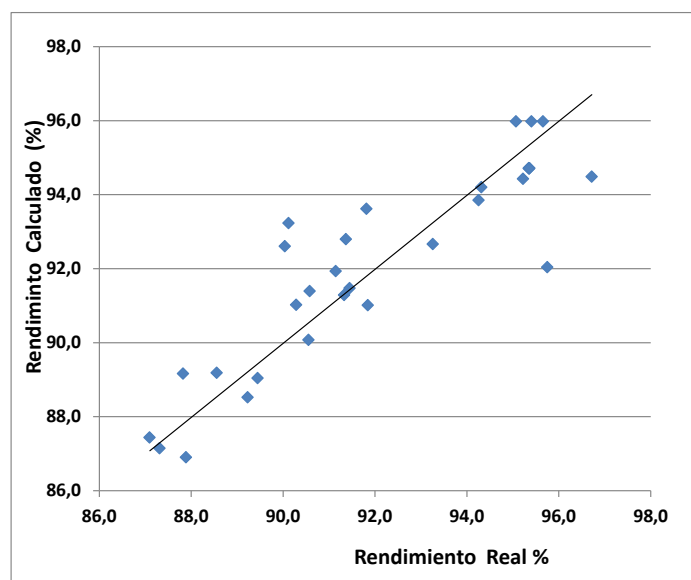


Figura 20. Valor Calculado vs. Predicho Modelo Ajustado Mansourpour y Charoenchaitrakool

La ecuación obtenida con el modelo ajustado es la siguiente:

Ecuación 26

$$Y = 68,647 + 0,524 \cdot T - 16,553 \cdot C + 3,945 \cdot M - 0,060 \cdot T \cdot M + 0,640 T \cdot C + 0,671 \cdot C \cdot M - 0,009 \cdot T^2 - 13,356 \cdot C^2 - 0,238 \cdot M^2$$

donde:

C: Concentración de Catalizador (% en peso).

T: Temperatura (°C).

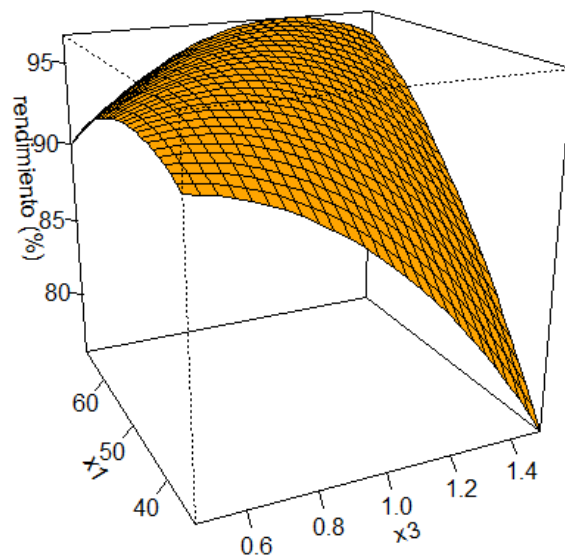
- t: Tiempo (minutos).
M: Relación molar alcohol/aceite.
Y: Rendimiento (% en peso).

Los coeficientes de la ecuación que son estadísticamente significativos, de acuerdo con el resultado del ANOVA, cuyo detalle se presenta en el Anexo 13, son:

- Los términos cuadráticos de la Concentración y la Relación Molar alcohol-a con probabilidad menor de 0,001.
- El término lineal de la Relación Molar alcohol-aceite y la interacción Temperatura - Concentración de catalizador con probabilidad menor de 0.05.

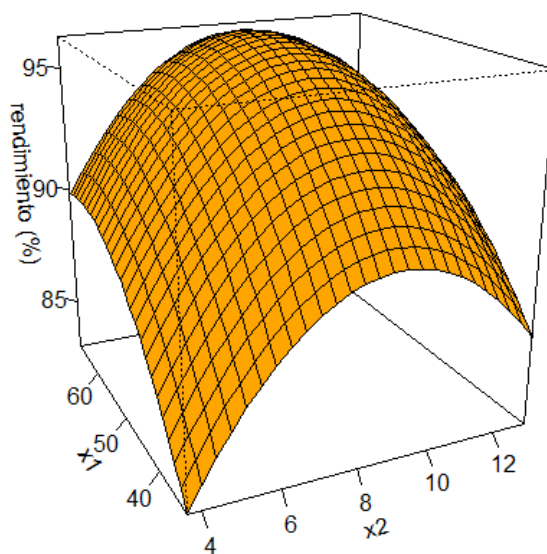
La representación tridimensional de rendimiento frente a diferentes variables agrupadas en parejas, en donde se evidencia el punto óptimo del proceso se presenta en las Figuras 21 a 23, concluyendo que el punto óptimo para este grupo de datos es el siguiente:

- Concentración de catalizador KOH (%peso): 0,88
- Relación Molar alcohol –aceite: 7,61
- Temperatura de reacción (° C): 50,65
- Rendimiento calculado en el punto óptimo (%): 95,1



Punto óptimo con Relación Molar alcohol - aceite: 7,61

Figura 21. Modelo Mansourpour y Charoenchaitrakool. Temperatura (X1) (°C) vs. Concentración de catalizador (x3) (%peso)



Temperatura (X1) (°C) vs Relación Molar alcohol-aceite (X2)

Figura 22. Modelo Mansourpour y Charoenchaitrakool.

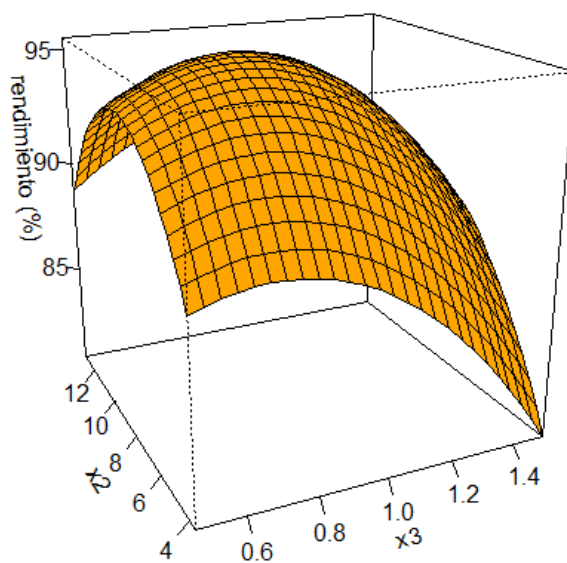


Figura 23. Modelo Mansourpour y Charoenchaitrakool. Relación molar alcohol- aceite (X2) vs. Concentración de catalizador (X3) (% peso)

6.5.4 Comparación datos y tendencias de modelos base con datos de Otros estudios

Es importante aclarar que para efectuar las comparaciones de datos obtenidos a partir de los modelos con datos de otros estudios, solo se considerarán para el análisis los datos de los estudios que están dentro de los rangos definidos anteriormente para cada modelo, lo cual disminuye de forma apreciable la disponibilidad de datos que pueden ser utilizados para la comparación.

De acuerdo con lo anterior, estudios con tiempos inferiores a 30 minutos o superiores a 85 minutos no se pueden considerar, igualmente las concentraciones de catalizador deben ser superiores a 0,5 % e inferiores a 1,4 %. Realizando el cálculo de rendimientos con valores superiores a 1,4 %, estos disminuyen apreciablemente, igualmente los rendimientos se afectan de manera apreciable con tiempos de 120 minutos utilizados por varios estudios. Por otro lado, durante en la revisión de los datos de estudios que realizaron réplicas se encontraron diferencias de hasta 5 % lo que permite suponer que

podría existir dificultad en la repetibilidad y reproducibilidad de los ensayos, afectando la calidad de la información y por consiguiente la bondad de ajuste de los modelos. Por lo anterior, el reporte de la estadística asociada cuando se trabaja con réplicas es de gran importancia para futuras investigaciones.

6.5.4.1 Modelo con catalizador NaOH.

El resultado de este modelo indica que los coeficientes de las variables con mayor significación sobre el rendimiento del Biodiesel son los correspondientes al efecto cuadrático de la concentración de catalizador y la relación alcohol-aceite, los efectos lineales de la concentración del catalizador, la relación alcohol/aceite y el tiempo de reacción; la temperatura es menos significativa en este modelo, y finalmente la interacción concentración de catalizador y tiempo de reacción.

De acuerdo con lo anterior, concentraciones bajas de catalizador no facilitan la reacción y se requiere incrementar la temperatura para incrementar la actividad de transesterificación; por el contrario exceso de catalizador podría favorecer la producción de jabones y la formación de geles reduciendo el rendimiento de Biodiesel. En relación con el metanol, su uso en exceso dificulta la decantación reduciendo el rendimiento de ésteres debido a que favorece que parte del glicerol permanezca en la fase del Biodiesel y se presente una reacción reversible.

Este modelo se compara con los resultados de los estudios presentados en la Tabla 17, utilizando como información de entrada los valores reportados para los parámetros de interés y los rendimientos asociados en cada estudio.

Los estudios de Leung & Guo utilizan temperaturas superiores a 65 °C y tiempos tan bajos como 15 minutos, por ello no se presentan en la Tabla. Sin embargo, las diferencias máximas entre rendimiento experimental y calculado es de 7%.

Se resalta que en la medida que los valores de los parámetros están cerca a los que son considerados óptimos las diferencias en los rendimientos de los valores reales con los calculados disminuyen.

En la Tabla 18 se presenta el valor calculado de la Eficiencia de Nash-Sutcliffe (NSE), utilizada para evaluar los modelos, obteniendo valores negativos para Meng et al. (2008) y Guerrero, et al. (2010) y un valor inferior a 0,65 para los datos reportados por Felizardo et al. (2006), que indican que no son bien representados por el modelo propuesto para NaOH y aceite gastado. Es de resaltar que los datos reales de rendimiento de Biodiesel reportados por Meng (2008) presentan diferencias de hasta 4,5 % para los mismos valores de las variables de proceso y dichas diferencias impactan los valores de bondad de ajuste. Las diferencias entre los rendimientos obtenidos en réplicas pueden deberse a que la separación no está estandarizada, a reporte errado de las cantidades utilizadas de catalizador o alcohol, problemas con los equipos de calentamiento o mezcla y calidades diferentes del aceite utilizado.

6.5.4.2 Modelo con catalizador KOH.

Este modelo desarrollado con la información de Mansourpoor & Shariati (2012) y Charoenchaitrakool & Thienmethangkoon (2011) con KOH como catalizador, indica que la Los términos cuadráticos de la Concentración y la Relación Molar alcohol-aceite son significativos con probabilidad menor de 0,001 y el término lineal de la Relación Molar alcohol-aceite y la interacción Temperatura - Concentración de catalizador con probabilidad menor de 0.05.

Tabla 17 - Comparación datos calculados Modelo con datos de otras investigaciones -
Catalizador NaOH

Temperatura (° C)	Concentración catalizador (%)	Relación Molar Alcohol - Aceite	Tiempo Reacción (minutos)	Rendimiento Experimento (%)	Rendimiento calculado (%)	Diferencia Experimental - Calculado
Investigador: Abuhayaba 2013 The optimization of biodiesel production by using response surface methodology and its effect on compression ignition engine						
35	1,0	6,0	43,2	92,27	87,7	4,6%
35	1,0	6,0	76,8	93,17	87,2	5,9%
35	1,0	7,7	60,0	94,45	91,1	3,4%
35	1,0	6,0	60,0	93,49	89,3	4,2%
Investigador: Abuhayaba 2013 Influence of production variables for biodiesel synthesis on yields and fuel properties, and optimization of production conditions						
65	0,5	9,0	80,0	88,34	83,92	5,0%
65	1,5	9,0	60,0	86,19	87,07	-1,0%
65	1,0	6,0	53,0	92,80	86,43	6,9%
65	1,0	11,0	70,0	85,77	87,06	-1,5%
65	1,0	6,0	70,0	97,52	84,73	13,1%
Investigador: Meng 2008 Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test						
50	1,0	5,0	60,0	84,00	87,11	-3,1%
50	1,0	6,0	60,0	88,40	89,12	-0,7%
50	1,0	7,0	60,0	88,90	90,56	-1,7%
50	1,0	8,0	60,0	87,50	91,42	-3,9%
50	1,0	6,0	60,0	85,00	89,12	-4,1%
50	1,0	6,0	70,0	86,00	88,01	-2,0%
50	1,0	6,0	90,0	87,00	81,95	5,1%
50	1,0	6,0	60,0	87,00	89,12	-2,1%
50	1,1	6,0	60,0	85,00	89,03	-4,0%
45	1,0	6,0	60,0	84,00	89,48	-5,5%
50	1,0	6,0	60,0	89,00	89,12	-0,1%
60	1,0	6,0	60,0	87,00	87,47	-0,5%
70	1,0	6,0	60,0	83,00	84,57	-1,6%
Investigador: Georgogianni, 2009 Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis						
60	1,0	7,0	60,0	93,00	90,73	2,3%
Investigador: Guerrero 2010 Biodiesel Production from Waste Cooking Oil						
50	0,5	6,0	60,0	81,90	86,88	-5,0%
60	0,5	6,0	60,0	94,58	84,95	9,6%
50	0,7	6,0	60,0	95,40	88,32	7,1%
60	0,7	6,0	60,0	87,76	86,50	1,3%
50	0,5	9,0	60,0	94,28	89,84	4,4%
60	0,5	9,0	60,0	95,40	88,23	7,2%
50	0,7	9,0	60,0	95,20	91,12	4,1%
60	0,7	9,0	60,0	95,88	89,63	6,2%
Investigador: Felizardo 2006 Production of biodiesel from waste frying oils. - valor acido = 0,42 mgr KOH/gr						
65	1,0	3,6	60,0	80,40	79,99	0,4%
65	1,0	3,6	60,0	80,90	79,99	0,9%
65	1,0	5,4	60,0	87,00	84,94	2,1%
65	1,0	5,4	60,0	80,20	84,94	-4,7%
65	0,2	3,6	60,0	71,50	73,10	-1,6%
65	0,8	4,2	60,0	86,00	81,23	4,8%
65	1,0	4,2	60,0	88,00	81,85	6,2%
65	0,8	4,8	60,0	88,00	82,91	5,1%
65	1,0	4,8	60,0	84,00	83,50	0,5%
65	0,6	4,8	60,0	90,00	81,61	8,4%
65	0,6	5,4	60,0	90,00	83,11	6,9%
65	0,8	3,6	60,0	82,00	79,35	2,7%
65	0,8	4,2	60,0	86,00	81,23	4,8%
65	0,8	4,8	60,0	88,00	82,91	5,1%
65	0,8	5,4	60,0	90,00	84,38	5,6%
65	1,0	3,6	60,0	77,00	79,99	-3,0%
65	1,0	4,2	60,0	83,50	81,85	1,7%
65	1,0	4,8	60,0	84,00	83,50	0,5%
65	1,0	5,4	60,0	86,50	84,94	1,6%

NSE = -1,7

NSE = -0,6

NSE = 0,21

Este modelo se compara con los resultados de los estudios presentados en la Tabla 19, utilizando como información de entrada los valores reportados para los parámetros de interés y los rendimientos asociados en cada estudio.

Los estudios de Akgün & İşcan (2007) y Tomasevic & Siler-Marinkovic (2003) no se consideraron para este análisis porque utilizan temperaturas inferiores a 35 °C, así como tampoco se consideraron los valores de Refaat et al.(2008) con tiempos superiores a 85 minutos. Otras investigaciones, como las de Bautista et al. (2009) con valores de concentración de catalizador superiores a 1,5 %, no fueron incluidas en el análisis pero se resalta que el modelo es muy sensible a este parámetro y genera valores de rendimientos muy bajos cuando se utilizan concentraciones de catalizador mayores a 1,4%. La investigaciones realizadas por Hoque et al. (2011) y Phan & Phan (2008), con altos tiempos de reacción, mayores a 85 minutos tampoco se utilizaron en este análisis.

Un resultado común para los modelos es que el coeficiente correspondiente al efecto cuadrático para todas las variables es negativo, indicando la presencia de un punto óptimo (máximo) para la reacción. Como se ha mencionado anteriormente, la ecuación es reversible, razón por la cual si se dan las condiciones adecuadas de temperatura, exceso de catalizador o metanol y tiempos mayores a los requeridos para la reacción, se presentan reacciones secundarias que contribuyen a la pérdida de producto porque dificultan la separación del producto principal y el Biodiesel, debido a la formación de emulsiones, o la presencia de glicerina en la fase de Biodiesel.

En la Tabla 19 se presenta la comparación de los rendimientos de Biodiesel obtenidos con la ecuación propuesta y los rendimientos de los estudios realizados por Refaat et al. (2008), Agarwal et al.(2011) y Charoenchaitrakool & Thienmethangkoon (2011). El resultado del valor calculado de la Eficiencia de Nash-Sutcliffe (NSE) para Charoenchaitrakool es alto (0,79) como era de esperarse porque la información del estudio realizado por dicho investigador fue utilizada como una de las entradas para el desarrollo de la ecuación. Los valores obtenidos para las otras investigaciones son 0,61

para Agarwal et al.(2011) y 0,5 para Refaat et al. (2008), que están fuera del rango aceptable para considerar que el modelo representa el comportamiento de la reacción de transesterificación con el catalizador KOH, pero se debe indicar que el estudio de Agarwal et al.(2011) no presenta datos, sino gráficas a partir de las cuales se generó la información utilizada en el estudio, y que puede ser fuente de error; adicionalmente las condiciones de temperatura son superiores a las del rango sugerido para este modelo.

Las variables concentración de catalizador, relación molar metanol-aceite y temperatura de reacción tienen un comportamiento similar, su incremento contribuye al mejoramiento del rendimiento hasta cierto punto y luego empieza a declinar.

Aunque los datos de los modelos no representan exactamente lo reportado por otras investigaciones se debe tener en cuenta que la gran variedad de materias primas, condiciones de cocción, rango de variables utilizados, diferentes maneras de parar la reacción y forma de realizar la separación y lavado del producto, afectan el rendimiento final de Biodiesel y dicha información, para realizar la comparación con otros estudios, no siempre es disponible.

A pesar de las diferencias encontradas entre los valores calculados con el modelo y la información de los estudios considerados para la comparación, se considera que el tipo de metodología desarrollada en el presente trabajo puede ayudar a generar modelos que expliquen de manera más amplia el comportamiento de un sistema, y partiendo del problema planteado, donde se muestra que la variedad en materias primas es muy grande, estos modelos pueden ser de gran ayuda para decidir, de manera global, las condiciones operativas a utilizar en la producción de biodiesel de aceite usado. Adicionalmente en el futuro es factible considerar otras técnicas estadísticas que complementen las propuestas en este estudio y orienten de mejor manera la obtención de información confiable y modelos robustos.

Tabla 18 - Comparación datos calculados con Modelo con datos otras investigaciones -
Catalizador KOH

Temperatura (° C)	Concentración catalizador (%)	Relación Molar Alcohol - Aceite	Tiempo Reacción (minutos)	Rendimiento Experimento (%)	Rendimiento calculado (%)	Diferencia Experimental - Calculado
Investigador: Refaat 2008						
Production of biodiesel from waste frying oils.						
65	6	1	60	95,79	94,75	1,0%
65	6	1,0	60	95,94	94,75	1,2%
65	9	1,0	60	97,79	96,73	1,1%
65	3	1,0	60	84,82	88,49	-3,7%
65	6	1,0	60	90,49	94,75	-4,3%
65	6	0,5	60	83,00	90,23	-7,2%
65	6	1,0	60	94,51	94,75	-0,2%
65	6	1,0	60	94,93	94,75	0,2%
65	9	1,0	60	95,74	96,73	-1,0%
65	6	1,0	60	90,14	94,75	-4,6%
65	6	0,5	60	83,43	90,23	-6,8%
Investigador: Charoenchaitrakool 2011						
Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process						
55	9,1	1,0	60	95,41	95,98	-0,6%
60	9,1	0,5	60	90,04	92,61	-2,6%
55	5,2	0,5	60	91,45	91,47	0,0%
50	9,1	0,5	60	94,32	94,20	0,1%
55	5,2	1,5	60	87,89	86,90	1,0%
55	13,0	1,5	60	88,56	89,18	-0,6%
60	9,1	1,5	60	94,26	93,85	0,4%
60	5,2	1,0	60	90,1	93,23	-3,1%
55	9,1	1,0	60	95,7	95,98	-0,3%
55	9,1	1,0	60	95,1	95,98	-0,9%
50	5,2	1,0	60	90,6	91,39	-0,8%
50	13,0	1,0	60	91,3	91,29	0,0%
50	9,1	1,5	60	89,5	89,04	0,4%
Investigador: Agarwal. 2011						
Effect of Reaction Parameters on Yield and Characteristics of Biodiesel Obtained from Various Vegetable Oils						
70	5,0	1,0	60	96,0	92,99	3,0%
70	6,0	1,0	60	97,0	94,57	2,4%
70	7,0	1,0	60	97,0	95,67	1,3%
70	8,0	1,0	60	96,5	96,30	0,2%
70	9,0	1,0	60	96,0	96,46	-0,5%
70	10,0	1,0	60	95,0	96,13	-1,1%
70	6,0	0,5	60	86,00	88,45	-2,4%
70	6,0	1,0	60	97,00	94,57	2,4%
70	6,0	1,5	60	93,00	94,01	-1,0%
40	6,0	1,0	60	87,00	89,20	-2,2%
50	6,0	1,0	60	91,00	92,71	-1,7%
60	6,0	1,0	60	95,00	94,50	0,5%
70	6,0	1,0	60	97,00	94,57	2,4%
70	6,0	1,0	15	94,00	94,57	-0,6%
70	6,0	1,0	30	95,00	94,57	0,4%
70	6,0	1,0	50	96,00	94,57	1,4%
70	6,0	1,0	60	97,00	94,57	2,4%
70	6,0	1,0	80	96,00	94,57	1,4%
70	6,0	1,0	90	92,00	94,57	-2,6%

NSE= 0,5

NSE= 0,79

NSE= 0,61

6.6 Discusión de Resultados.

A continuación se realiza la discusión del proceso de selección de información, de los hallazgos durante la etapa de evaluación de la información, el desarrollo del modelo y los modelos obtenidos.

1. Una vez finalizada la búsqueda de información, se empezó el análisis de las investigaciones recopiladas, encontrando que el número de artículos de interés y utilidad para la investigación disminuyeron en la medida que se seleccionaron de acuerdo con los criterios definidos para el proyecto, como son: aceites utilizados en procesos de cocción; catalizadores básicos (KOH y NaOH); bajo contenido de ácidos grasos libres (ya sea con pre-tratamiento o sin él); reporte de información estadística (que permita soportar agrupaciones de experimentos); tablas de datos (aunque algunos reportes con información gráfica permiten la extracción de información) y utilización de variables independientes comunes.

Los artículos útiles para el propósito de la presente investigación y seleccionados siguiendo la metodología del Meta-análisis son limitados, de manera que se consideraron once investigaciones con reporte de información estadística completa y un modelo asociado, para analizar y definir el conjunto de datos requerido para desarrollar el modelo y estudiar el comportamiento de las variables de proceso en el proceso de transesterificación. Las investigaciones sin reporte de estadística, pero que presentaban la descripción y análisis de proceso fueron utilizados para conceptualización del fenómeno y para validar los modelos propuestos.

De acuerdo con lo anterior, en la medida que se realicen investigaciones utilizando diseños de experimentos del tipo Central Compuesto, rotacional o Box- behnken, entre otros y se reporten los detalles completos de dichas investigaciones, incluyendo tipo o mezcla de aceites gastados utilizado y/o composición, calidad del

aceite antes de realizar la reacción de interés, método de cálculo del rendimiento, detalles del diseño experimental, estadística (Anova, Coeficiente de correlación, Significancia de modelo y variables) y la ecuación asociada, será posible realizar la integración de los resultados de más de dos experimentos y obtener una estimación cuantitativa de dichos experimentos.

2. Antes del año 2008, las investigaciones realizadas con aceite de cocina usado fueron realizadas con la metodología de optimizar una variable a la vez, que no es la recomendable para obtener una representación completa del comportamiento de las variables y de la interacción entre ellas. Adicionalmente, dicha metodología no genera información requerida para desarrollar un modelo matemático que represente el proceso. Esta tendencia ha cambiado recientemente y se han empezado a generar información más completa que permite el análisis con criterios estadísticos.
3. Con muy pocas excepciones, las investigaciones que utilizan la reacción de transesterificación con catalizadores básicos se realizan con aceites que poseen concentración de ácidos grasos libres (AGL) superiores al 1%. Como las condiciones de cocción (temperatura, número de veces de uso, tiempo de cocción, entre otros), incrementan la concentración de los AGL, se considera una etapa de pretratamiento o esterificación para asegurar la reducción de los ácidos grasos libres y la remoción de la humedad, con el fin de evitar la producción de jabones (saponificación), la presencia de emulsiones y por consiguiente bajo rendimiento final por pérdidas de producto. Por lo anterior, la segunda etapa del proceso de las investigaciones que reducen el contenido de AGL es de gran utilidad para disponer de información sobre la reacción de transesterificación y la información estadística generada se puede utilizar como una opción para obtener datos que permitan evaluar el comportamiento de las variables de proceso con aceites con características similares.

4. Los aceites de fritura usados luego de ser tratados para reducir el contenido de ácidos grasos libres y humedad pueden asimilarse a aceites puros o refinados, para evaluar el proceso de Transesterificación.
5. Los rangos de experimentación encontrados para la transesterificación de aceite de cocina usado y puro son muy amplios, pero los valores encontrados como óptimos por lo general están ubicados en rangos más estrechos. A continuación se presentan los rangos, en relación con 26 estudios disponibles y desarrollados con Metodología de superficie, así:
 - Relación alcohol – aceite (6:1 a 9:1), el 85 % de los estudios revisados.
 - Concentración de catalizador (0,7 – 1,3 %), el 77% de los estudios revisados.
 - Temperaturas (45° C - 65°C), el 88% de los estudios revisados.
 - Tiempos de reacción (60 – 90 minutos), el 54% de los estudios revisados. En esta última variable se resalta que por lo general, en corto tiempo (15 a 30 minutos) se logra un rendimiento superior al 60%, que se incrementa posteriormente hasta llegar al valor óptimo y luego empieza a decrecer debido a que la reacción es reversible.
6. Para disponer de una medida diferente al coeficiente de determinación se consideraron otros estadísticos para evaluar modelos, que permiten conocer como el modelo representa la realidad. Los estadísticos utilizados fueron: la Eficiencia de Nash-Sutcliffe (NSE) y la Relación de la raíz de los cuadrados medios del error (RCME) y la desviación estándar de las observaciones (RSR).
7. Las coeficientes de las variables con mayor significancia son los correspondientes al efecto lineal de la concentración de catalizador, la relación molar alcohol - aceite y el efecto cuadrático de las mismas variables, así como las interrelaciones concentración de catalizador- Temperatura y Concentración de catalizador- tiempo de reacción. El efecto de las interacciones se debe a la característica

reversible de la reacción que orienta hacia la pérdida de rendimiento de Biodiesel, una vez superado el punto óptimo de la variable.

8. Otras variables que afectan la obtención de Biodiesel, como velocidad de mezcla y el tipo de alcohol no fueron consideradas en la investigación, pero las investigaciones consultadas resaltan la importancia de utilizar velocidades superiores a 300 rpm para asegurar una mezcla adecuada, en especial al inicio de la reacción, así como las ventajas de usar metanol sobre otros alcoholes. Como ya se indicó, el uso de aceites con baja concentración de AGL (menor a 1%) es relevante para obtener altos rendimientos.
9. Como se evidencia en los estudios base de la investigación y en los modelos desarrollados con la información agrupada, el modelo cuadrático es el que mejor se ajusta a los datos. Las gráficas que se generan utilizando la metodología de respuesta permiten apreciar los valores óptimos de las variables en donde se obtiene el mejor rendimiento de Biodiesel; en ellas se aprecian que todas las variables tienen un valor máximo y en los extremos los valores mínimos, los cuales pueden cambiar o desplazarse en el rango, de acuerdo con las características de la materia prima.
10. La variabilidad entre los resultados de los estudios no puede ser explicada satisfactoriamente, porque la información completa de la experimentación no es reportada en todos los artículos y no hay un estándar para reportar que facilite la uniformidad de la información. La composición y calidad del aceite, la forma de cálculo de la conversión y el rendimiento, los problemas de repetibilidad y las dificultades que se presentan durante las etapas de tratamiento y lavado son aspectos de relevancia para conceptualizar el proceso y el análisis de los resultados.
11. El análisis presentado en el numeral 6.5.4, comparando los resultados de diferentes investigaciones realizadas con catalizadores básicos Hidróxido de Sodio y Potasio frente a los valores calculados a partir de los modelos obtenidos, evidencia

que además de la cantidad de ácidos grasos libres y la humedad de la materia prima, pueden existir otros factores que afectan los rendimientos de Biodiesel (obtenido mediante transesterificación) y los valores óptimos de los parámetros de operación; entre dichos factores se encuentra la composición de ácidos grasos (% de cada ácido y grado de insaturación).

7. CONCLUSIONES.

- Como variables relevantes en el proceso de obtención de Biodiesel se han considerado las siguientes: Concentración de Catalizador, Relación Molar alcohol-aceite, Temperatura de reacción y Tiempo de reacción. Otras variables que afectan el rendimiento, en especial cuando se utilizan catalizadores básicos, tales como la concentración de ácidos grasos libres (AGL), la humedad y la velocidad de mezcla tienen valores límites definidos, para reducir su impacto en el rendimiento de la producción y no han sido incluidas en el desarrollo de modelos. Usualmente se realiza la esterificación de los AGL antes de realizar la operación con el catalizador básico y se aseguran velocidades de mezcla superiores a 300 RPM, especialmente al inicio del proceso.
- Con base en la metodología del Meta-análisis se definieron dos modelos que según el criterio estadístico de la Eficiencia de Nash-Sutcliffe (NSE), seleccionado para evaluar el modelo, representan de manera aceptable la relación entre los parámetros de proceso y el rendimiento en la producción de Biodiesel a partir de aceites de cocina usados, utilizando un catalizador básico (KOH o NaOH) y metanol en reactores por lotes
- El modelo obtenido a partir de los datos de Atapour et al. (2013), Oliveira Santos et al. (2013), utilizando como catalizador Hidróxido de Sodio, indica que las condiciones óptimas encontradas para la reacción de transesterificación son: Concentración de catalizador (%peso): 1,14; Relación Molar alcohol-aceite: 8:1; Temperatura de reacción ($^{\circ}$ C): 61,9; Tiempo de reacción (minutos): 52,5 y el Rendimiento calculado en el punto óptimo es 89,7 %.

Los coeficientes, asociados a las variables relevantes, que tienen mayor significancia son los términos cuadráticos de la Concentración y la Relación Molar alcohol-aceite

en primer lugar, con probabilidad menor de 0,001 y en segundo lugar el término cuadrático del tiempo de reacción con probabilidad menor de 0,01. Los términos lineales de la Concentración de catalizador, Relación Molar alcohol-aceite y Tiempo de Reacción tienen probabilidad menor de 0.05. La interacción Concentración de catalizador – Tiempo de reacción tiene probabilidad menor de 0.1 y las otras interacciones no son relevantes.

- El modelo obtenido a partir de los datos de Mansourpoor & Shariati (2012) y Charoenchaitrakool & Thienmethangkoon (2011), utilizando como catalizador Hidróxido de Potasio, indica que Las condiciones óptimas encontradas para la reacción de transesterificación son: Concentración de catalizador (%peso): 0,88; Relación Molar alcohol-aceite: 7,6 y Temperatura de reacción ($^{\circ}$ C): 50,6. El Rendimiento calculado en el punto óptimo es 95,1 %. Se resalta que este rendimiento es mayor que el obtenido con Hidróxido de Potasio, y coincide con la información presentada en el Diagrama de Caja y Bigotes presentado en la Figura 6.

Los coeficientes, asociados a las variables relevantes, que tienen mayor significancia, son los términos cuadráticos de la Concentración de catalizador y la Relación Molar alcohol-aceite con probabilidad menor de 0,001 y el término lineal de la Relación Molar alcohol-aceite y la interacción Temperatura-Concentración de Catalizador con probabilidad menor de 0.05.

- Debido a que la reacción de transesterificación es reversible, el exceso de catalizador, metanol, temperatura o tiempos largos de reacción afectan el rendimiento de Biodiesel porque propician reacciones secundarias o problemas durante la fase de separación debido a la saponificación o hidrólisis, la presencia de glicerina en la fase de Biodiesel y la formación de geles. Para todos los parámetros de la reacción de Transesterificación existe un punto óptimo, que depende del tipo de catalizador utilizado, de la calidad y composición de la materia

prima y de la interacción entre variables, en particular la concentración de catalizador con la temperatura o con el tiempo de reacción.

- La composición y calidad del aceite son factores que pueden afectar la producción de Biodiesel. El efecto de la composición de los ácidos grasos (saturados e insaturados) de la materia prima (aceite) y la concentración, no ha sido estudiado en profundidad y puede ser un factor interesante para explicar las diferencias entre estudios, que han sido realizados en condiciones similares pero que reportan resultados diferentes.
- Es posible desarrollar modelos que representen el proceso específico de producción de Biodiesel, con base en investigaciones existentes, sin embargo debido a que la información detallada y con suficiente soporte estadístico de la experimentación realizada es limitada en la actualidad, los modelos se desarrollaron con un número pequeño de estudios que afectan los valores de los coeficientes de determinación o la Eficiencia de Nash-Sutcliffe obtenidos en la presente investigación. En el futuro es posible complementar el análisis realizado con los estudios que se desarrollen próximamente sobre el proceso.
- La metodología de meta-análisis utilizada en la investigación es una herramienta que permite obtener información integrada de estudios similares y establecer tendencias o explicar diferencias, en la medida que las investigaciones presenten información completa y detallada desde el punto de vista estadístico y de calidad de las materias primas utilizadas.

8. PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN.

- Debido a que las investigaciones sobre la producción de Biodiesel se han orientado de acuerdo con el tipo de aceite (canola, girasol, soya, de desecho, entre otros), más que por su contenido de ácidos grasos (% de cada ácido graso y grado de insaturación), y teniendo en cuenta que esta característica del aceite, además del contenido de ácidos grasos libres y la humedad afectan los valores de los parámetros de proceso requeridos para lograr el máximo rendimiento de Biodiesel durante el proceso de Transesterificación, se propone realizar el análisis del impacto de la composición del aceite en el rendimiento, la cinética y los parámetros de operación.
- La generación de información actual en todos los campos es abundante, pero usualmente no se realiza el análisis e integración de la misma, para generar conocimiento común sobre el tema investigado, como se evidenció durante el desarrollo de este trabajo. Por ello se propone utilizar la metodología del Meta-análisis en áreas de investigación en ingeniería, en donde no es frecuente su uso, complementando la propuesta actual mediante la consideración de otras técnicas de análisis estadístico que permitan obtener información cuantitativa consolidada y que sirva de referencia para futuras investigaciones.
- Con el fin de validar los valores de los parámetros encontrados como óptimos en esta investigación, realizar experimentación a nivel de laboratorio y planta piloto, utilizando dichos valores como referentes para definir los demás valores del diseño experimental. Para ello es importante asegurar las etapas que generan mayor dificultad en la obtención de Biodiesel como son la separación y lavado para controlar la formación de emulsiones.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148. doi:10.1016/j.enconman.2012.02.027
- Abd Rabu, R., Janajreh, I., & Honnery, D. (2013). Transesterification of waste cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation. *Energy Conversion and Management*, 65, 764–769. doi:10.1016/j.enconman.2012.02.031
- Abuhabaya, A., Fieldhouse, J., & Brown, D. (2013a). Influence of production variables for biodiesel synthesis on yields and fuel properties, and optimization of production conditions. *Fuel*, 103, 963–969. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.067
- Abuhabaya, A., Fieldhouse, J., & Brown, D. (2013b). The optimization of biodiesel production by using response surface methodology and its effect on compression ignition engine. *Fuel Processing Technology*, 113, 57–62. doi:10.1016/j.fuproc.2013.03.025
- Agarwal, M., Singh, K., Upadhyaya, S., & Chaurasia, S. P. (2011). Effect of Reaction Parameters on Yield and Characteristics of Biodiesel Obtained from Various Vegetable Oils. *www.conference.Net.Au/Chemeca*.
- Akgün, N., & Dere, G. (2007). Evaluation Of Biodiesel Production Using Experimental, (212), 259–267.
- Akgün, N., & İscan, E. (2007). Effects of process variables for biodiesel production by transesterification. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(5), 486–492. doi:10.1002/ejlt.200600210
- Akhihero, E. T., Oghenejoboh, K. M., & Umukoro, P. O. (2013). Effects of Process Variables on Transesterification Reaction of Jatropha Curcas Seed Oil for the Production of Biodiesel, 3(6), 388–393.
- Aldape, A., Valles, A., Velasquez, S., & Soto, L. (2010). Aplicación del Meta-Análisis en la Ingeniería. In *Congreso Internacional de Investigación de Academia Journals.com* (p. Volimen IV pag 3–10).
- Alsoudy, A., Thomsen, M. H., & Janajreh, I. (2012). Influence On Process Parameters In Transesterification Of Vegetable And Waste Oil – A Review. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 10(January), 64–77.
- Anyia, A. U., Chioma, N. N., & Obinna, O. (2012). Optimized Reduction Of Free Fatty Acid Content On Neem Seed Oil , For Biodiesel Production, 2(4), 21–28.

- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, a. R., & Sulaiman, N. M. N. (2012). The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3456–3470. doi:10.1016/j.rser.2012.03.004
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, a. R., & Sulaiman, N. M. N. (2013). The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 14–26. doi:10.1016/j.jiec.2012.07.009
- Atapour, M., Kariminia, H.-R., & Moslehabadi, P. M. (2013). Optimization of biodiesel production by alkali-catalyzed transesterification of used frying oil. *Process Safety and Environmental Protection*, (November 2011), 1–7. doi:10.1016/j.psep.2012.12.005
- Awad, S., Basa, I., Paraschiv, M., Kumar, S., & Tazerout, M. (2010). Characterisation And Optimisation Of Biodiesel ' S Production From Waste Cooking Oil. *U.P.P. Sciencies Bulletin. Series C, Vol 72*, 72, 3–12.
- Ayoola, A., Hymore, F., Obande, M., & Ifeoma, U. (2012). Optimization of Experimental Conditions for Biodiesel Production. *International Journal of Engineering & Technology*, 12(06), 130–133.
- Banerjee, a., & Chakraborty, R. (2009). Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 53(9), 490–497. doi:10.1016/j.resconrec.2009.04.003
- Bautista, L. F., Vicente, G., Rodríguez, R., & Pacheco, M. (2009). Optimisation of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use. *Biomass and Bioenergy*, 33(5), 862–872. doi:10.1016/j.biombioe.2009.01.009
- Berrios, M., Gutiérrez, M. C., Martín, M. a., & Martín, a. (2010). Obtaining biodiesel from spanish used frying oil: Issues in meeting the EN 14214 biodiesel standard. *Biomass and Bioenergy*, 34(3), 312–318. doi:10.1016/j.biombioe.2009.11.002
- Betiku, E., & Adepoju, T. F. (2013). Methanolysis optimization of sesame (*Sesamum indicum*) oil to biodiesel and fuel quality characterization. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 4(1), 9. doi:10.1186/2251-6832-4-9
- Boonmee, K., Chuntranuluck, S., Punsuvon, V., & Silayoi, P. (2010). Optimization of Biodiesel Production from *Jatropha* Oil (*Jatropha curcas* L .) using Response Surface Methodology, 299, 290–299.
- Borges, M. E., & Díaz, L. (2012). Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2839–2849. doi:10.1016/j.rser.2012.01.071

- Borugadda, V. B., & Goud, V. V. (2012). Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4763–4784. doi:10.1016/j.rser.2012.04.010
- Canakci, M., & Van Gerpen, J. (2001). A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks. *American Society of Agricultural Engineers*, 46(4), 945–954.
- Çaylı, G., & Küsefoğlu, S. (2008). Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Processing Technology*, 89(2), 118–122. doi:10.1016/j.fuproc.2007.06.020
- Cerveró, J. M., Coca, J., & Luque, S. (2008). Production of biodiesel from vegetable oils. *Grasas y Aceites*, 59(1), 76–83. doi:10.3989/gya.2008.v59.i1.494
- Charoenchaitrakool, M., & Thienmethangkoon, J. (2011). Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. *Fuel Processing Technology*, 92(1), 112–118. doi:10.1016/j.fuproc.2010.09.012
- Chhetri, A. B., Watts, K. C., & Islam, M. R. (2008). Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. *Energies*, 1(1), 3–18. doi:10.3390/en1010003
- Cvengroš, J., & Cvengrošová, Z. (2004). Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. *Biomass and Bioenergy*, 27(2), 173–181. doi:10.1016/j.biombioe.2003.11.006
- Demirbas, A. (2002). Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, 43, 2349–2356.
- Demirbas, A. (2005). Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(5-6), 466–487. doi:10.1016/j.pecs.2005.09.001
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Almeida, M. F. (2008). Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, 87(17-18), 3572–3578. doi:10.1016/j.fuel.2008.06.014
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Almeida, M. F. (2009). Production of biodiesel from acid waste lard. *Bioresource technology*, 100(24), 6355–61. doi:10.1016/j.biortech.2009.07.025
- Dias, J. M., Ferraz, C. A., & Almeida, M. F. (2008). Using Mixtures of Waste Frying Oil and Pork Lard to produce Biodiesel, 258–262.

- El Boulifi, N., Bouaid, a., Martinez, M., & Aracil, J. (2010). Process Optimization for Biodiesel Production from Corn Oil and Its Oxidative Stability. *International Journal of Chemical Engineering*. doi:10.1155/2010/518070
- Encinar, J. M., González, J. F., & Rodríguez-Reinares, A. (2005). Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(15), 5491–5499. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie040214f>
- Enweremadu, C. C., & Mbarawa, M. M. (2009). Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2205–2224. Doi:10.1016/J.Rser.2009.06.007
- Fan, X. (2008). *Oil And Waste Vegetable Oil : Conventional And Ultrasonic By*.
- Felizardo, P., Correia, M. J. N., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R., & Bordado, J. M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste management (New York, N.Y.)*, 26(5), 487–94. doi:10.1016/j.wasman.2005.02.025
- Fernández Melcón, C. D., & Piñeiro Barcia, M. (n.d.). Superficies de respuesta. Métodos y diseño.
- Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., & Regional, N. (1984). , Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils 1, 61(10), 1638–1643.
- Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V. M., Surendhar, A., Thirumarimurugan, M., & Kannadasan, T. (2013). Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review. *Journal of Energy*, 2013, 1–10. doi:10.1155/2013/926392
- Goyal, P., Sharma, M. P., & Jain, S. (2012). Optimization of Esterification and Transesterification of High FFA Jatropha Curcas Oil Using Response Surface Methodology. *Journal of Petroleum Science Research*, 1(3), 36–43.
- Guerrero, C. A., Guerrero-romero, A., & Sierra, F. E. (2010). Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. In *Biodiesel* (pp. 23–44).
- Guerrero, C., Parra, J., & Sierra, F. (2013). Optimization Of Biodiesel Production Process For Homogeneous Catalysis From Used Cooking Oil, (11).
- Guerrero P, A., Anguebes, F., Cordoba., V., & Rovira G., I. (2010). Aceite vegetal usado como recurso renovable para la síntesis de biodiesel. *Ingeniería Química*, 506, 70–74.
- Guo, Y. (2005). *Alkaline-catalyzed production of biodiesel fuel from virgin canola oil and recycled waste oils*. The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong SAR. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10722/41413>

- Hirkude, J., Padalkar, A., Shaikh, S., & Veigas, A. (2013). Effect of Compression Ratio on Performance of CI Engine Fuelled with Biodiesel from Waste Fried Oil Using Response Surface Methodology. *International Journal of Energy Engineering*, 3(5), 227–233. doi:10.5923/j.ijee.20130305.01
- Hoque, M. E., Singh, A., & Chuan, Y. L. (2011). Biodiesel from low cost feedstocks: The effects of process parameters on the biodiesel yield. *Biomass and Bioenergy*, 35(4), 1582–1587. doi:10.1016/j.biombioe.2010.12.024
- Hossain, A. B. M. S., & Al-Saif, A. . (2010). Biodiesel fuel production from soybean oil waste as agricultural bio-resource Butanol Ethanol Methanol Different alcohol. *Australian Journal of Crop Science*, 4(7), 538–542.
- Hossain, A. B. M. S., & Boyce, A. N. (2009). Biodiesel production from waste sunflower cooking oil as an environmental recycling process and renewable energy. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 15(4), 312–317.
- Hossain, A. B. M. S., Boyce, A. N., Salleh, A., & Chandran, S. (2010). Impacts of alcohol type , ratio and stirring time on the biodiesel production from waste canola oil. *African Journal of Agricultural Research*, 5(14), 1851–1859. doi:10.5897/AJAR09.135
- Hossain, A. B. M. S., & Mazen, M. A. (2010). Effects of catalyst types and concentrations on biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycling process. *Australian Journal of Crop Science*, 4(7), 550–555.
- Hossain, A. B. M. S., & Mekhled, M. A. (2010). Biodiesel fuel production from waste canola cooking oil as sustainable energy and environmental recycling process. *Australian Journal of Crop Science*, 4(7), 543–549.
- Issariyakul, T., Kulkarni, M. G., Meher, L. C., Dalai, A. K., & Bakhshi, N. N. (2008). Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 77–85. doi:10.1016/j.cej.2007.09.008
- Jain, S., Sharma, M. P., & Rajvanshi, S. (2011). Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*, 92(1), 32–38. doi:10.1016/j.fuproc.2010.08.017
- Jazie, A. A., Sinha, A. S. K., & Pramanik, H. (2011). Optimization Of Biodiesel Production From Peanut And Rapeseed Oils Using Response Surface Methodology. *International Journal of Biomass & renewables*, 9–18.
- Jeong, G.-T., & Park, D.-H. (2009). Optimization of Biodiesel Production from Castor Oil using Responde Surface Methodology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, (156), 431–441.

- Jeong, G.-T., Yang, H.-S., & Park, D.-H. (2009). Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology. *Bioresource technology*, 100(1), 25–30. doi:10.1016/j.biortech.2008.05.011
- Karabas, H. (2010). Optimization of the Parameters Affecting on the Conversion Rate of the Used Frying Oil. *Akademik Platform*, 672–678.
- Karnwal, A., Kumar, N., Hasan, M. M., Chaudhary, R., Siddiquee, A. N., & Khan, Z. A. (2010). Production of Biodiesel from Thumba Oil : Optimization of Process Parameters, 1(4), 352–358.
- Kasim, F. H., & Harvey, A. P. (2011). Influence of various parameters on reactive extraction of *Jatropha curcas* L. for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1373–1378. doi:10.1016/j.cej.2011.05.050
- Keera, S. T., El Sabagh, S. M., & Taman, a. R. (2011). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. *Fuel*, 90(1), 42–47. doi:10.1016/j.fuel.2010.07.046
- Kiar, L. P., Skovgaard, I. M., & Ostergard, H. (2009). Grain yield increase in cereal variety mixtures: A meta-analysis of field trials. *Field Crops Research*, 114(3), 361–373. doi:10.1016/j.fcr.2009.09.006
- Kılıç, M., Uzun, B. B., Pütün, E., & Pütün, A. E. (2013). Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. *Fuel Processing Technology*, 111, 105–110. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.032
- Kraemer Wermelinger, V., Araujo, S., Hamacher, S., & Scavarda, L. F. (2010). Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils. *Bioresource technology*, 101(12), 4415–22. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.101
- Krishnan, D., & Dass, D. M. (2012). A kinetic study of biodiesel in waste cooking oil. *African Journal of Biotechnology*, 11(41), 9797–9804. doi:10.5897/AJB12.507
- Kumaran, P., Mazlini, N., Hussein, I., Nazrain, M., & Khairul, M. (2011). Technical feasibility studies for Langkawi WCO (waste cooking oil) derived-biodiesel. *Energy*, 36(3), 1386–1393. doi:10.1016/j.energy.2011.02.002
- Lam, M. K., & Lee, K. T. (2011). Mixed methanol–ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for SO₄2−/SnO₂–SiO₂ catalyst. *Fuel Processing Technology*, 92(8), 1639–1645. doi:10.1016/j.fuproc.2011.04.012
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology advances*, 28(4), 500–18. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.03.002

- Lee, H. V., Yunus, R., Juan, J. C., & Taufiq-Yap, Y. H. (2011). Process optimization design for jatropha-based biodiesel production using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, 92(12), 2420–2428. doi:10.1016/j.fuproc.2011.08.018
- Legates, D., & McCabe, G. (1999). Evaluating the use of “goodness-of-fit” measures in hydrologic and hydroclimatic model validation. *Water Resources Research*, 35(1), 233–241.
- Lei, X., Peng, C., Tian, D., & SUN, J. (2007). Meta-analysis & application global change research china 2007. *Chinese Science Bulletin*, 52(3), 289–302.
- Lenth, R. V. (2009). Response-Surface Methods in R , Using rsm. *Journal of Statistical Software*, 32(7).
- Leung, D. Y. C., & Guo, Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 87(10), 883–890. doi:10.1016/j.fuproc.2006.06.003
- Li, J., Fu, Y.-J., Qu, X.-J., Wang, W., Luo, M., Zhao, C.-J., & Zu, Y.-G. (2012). Biodiesel production from yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia* Bunge.) seed oil using ion exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource technology*, 108, 112–8. doi:10.1016/j.biortech.2011.12.129
- Liao, C.-C., & Chung, T.-W. (2011). Analysis of parameters and interaction between parameters of the microwave-assisted continuous transesterification process of Jatropha oil using response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(12), 2575–2581. doi:10.1016/j.cherd.2011.06.002
- Longlong, M. A., Pengmei, L. U., Lianhua, L. I., Wen, L. U. O., & Xiaoying, K. (2008). Biodiesel Production from different Feedstocks in Pilot Scale System. *iodiesel Production from different Feedstocks in Pilot Scale System, October(Special)*, 16–21.
- Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production : a review 1. *Biosource Technology*, 70, 1–15.
- Ma, F., L.D., C., & Milford, H. (1998). The Effects of Catalyst , Free Fatty Acids , and Water on Transesterification of Beef Tallow. *DigitalCommons@University of Nebraska - Lincoln*, 1(1).
- Manso, M. E., Cruz-lemus, J. A., Genero, M., & Piattini, M. (2008). Uso de Meta-Análisis para Integrar Resultados Experimentales Técnicas Estadísticas para Sintetizar Experimentos. In *Actas de los Talleres de las Jornadas de Ingeniería del Software y Bases de Datos* (Vol. 2, pp. 37–47).

- Mansourpoor, M., & Shariati, A. (2012). Optimization of Biodiesel Production from Sunflower Oil Using Response Surface Methodology. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 03(05), 3–7. doi:10.4172/2157-7048.1000141
- Marchetti, J. M. (2012). A summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(3), 157–163. doi:10.1016/j.psep.2011.06.010
- Martínez B., R., & Martínez R., N. (1997). Diseño De Experimentos. (F. N. Universitario, Ed.) (Primera., p. 479).
- Math, M. C., Kumar, S. P., & Chetty, S. V. (2010). Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. *Energy for Sustainable Development*, 14(4), 339–345. doi:10.1016/j.esd.2010.08.001
- Mathiyazhagan, M., & Ganapathi, A. (2011). Factors Affecting Biodiesel Production. *Research in Plant Biology*, 1(2), 1–5.
- Matloff, N. (2009). The Art of R Programming.
- Meher, L. C., Dharmagadda, V. S. S., & Naik, S. N. (2006). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. *Bioresource technology*, 97(12), 1392–1397. doi:10.1016/j.biortech.2005.07.003
- Meher, L., Vidyasagar, D., & Naik, S. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248–268. doi:10.1016/j.rser.2004.09.002
- Meng, X., Chen, G., & Wang, Y. (2008). Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Processing Technology*, 89(9), 851–857. doi:10.1016/j.fuproc.2008.02.006
- Moriasi, D. N., Arnold, J. G., Liew, M. W. Van, Bingner, R. L., Harmel, R. D., & Veith, T. L. (2007). Model Evaluation Guidelines for Systematic Quantification of Accuracy in Watershed Simulations. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 50(3), 885–900.
- Nurfitri, I., Maniam, G. P., Hindryawati, N., Yusoff, M. M., & Ganesan, S. (2013). Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. *Energy Conversion and Management*, 74, 395–402. doi:10.1016/j.enconman.2013.04.042
- Oliveira Santos, O., Maruyama, S. A., Claus, T., de Souza, N. E., Matsushita, M., & Visentainer, J. V. (2013). A novel response surface methodology optimization of base-catalyzed soybean oil methanolysis. *Fuel*, 113, 580–585. doi:10.1016/j.fuel.2013.06.011

- Orozco, A. M. (2009). Instrumentos para modernizar la comercialización en la cadena de valor del aceite de palma. In *Congreso Nacional de Cultivadores d Palma de Aceite - Revista Palmas* (Vol. 30, pp. 115–127).
- Parida, S., Misra, S., & Sahu, D. K. (2011). Development of Process Technology to Produce Low Cost Biofuel I - Minimization of Operating Parameters during Preparation of Biodiesel. In *World Renewable Energy Congress - Sweden* (p. 7).
- Patil, P. D., & Deng, S. (2009). Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel*, 88(7), 1302–1306. doi:10.1016/j.fuel.2009.01.016
- Phan, A. N., & Phan, T. M. (2008). Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, 87(17-18), 3490–3496. doi:10.1016/j.fuel.2008.07.008
- Piña, M. C. M. R., Rodríguez, M. A., & Benavides, E. M. (2006). Metodología robusta para superficies de respuestas. *Cultura Científica y Tecnológica*, (12), 32–45.
- Predojevic, Z., & Skrbic, B. (2009). Alkali-catalyzed production of biodiesel from waste frying oils. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(8-9), 993–1007. doi:10.2298/JSC0909993P
- Ramachandran, K., Suganya, T., Nagendra Gandhi, N., & Renganathan, S. (2013). Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 410–418. doi:10.1016/j.rser.2013.01.057
- Ramos, T. R. P., Gomes, M. I., & Barbosa-Póvoa, A. P. (2013). Planning waste cooking oil collection systems. *Waste management (New York, N.Y.)*, 33(8), 1691–703. doi:10.1016/j.wasman.2013.04.005
- Rashid, U., & Anwar, F. (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87(3), 265–273. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.003
- Rashid, Umer, Anwar, F., & Arif, M. (2009). Optimization of Base Catalytic Methanolysis of Sunflower (*Helianthus annuus*) Seed Oil for Biodiesel Production by Using Response Surface Methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(4), 1719–1726. doi:10.1021/ie801136h
- Razali, N., Mootabadi, H., Salamantina, B., Lee, K. T., & Abdullah, A. . (2010). Optimization of Process Parameters for Alkaline-Catalysed Transesterification of Palm Oil Using Response Surface Methodology. *Sains Malaysiana*, 39(5), 805–809.
- Refaat, a. a. (2010). Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7(1), 183–213. Retrieved from <http://www.ijest.org/jufile?c2hvd1BERj0zODk=>

- Refaat, A. A., Attia, N. K., Sibak, H. A., Sheltawy, S. T. El, & Eldiwani, G. I. (2008). Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil, *5*(1), 75–82.
- Ritter, A., & Muñoz-carpena, R. (2013). Performance evaluation of hydrological models : Statistical significance for reducing subjectivity in goodness-of-fit assessments. *Journal of Hydrology*, *480*, 33–45. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.12.004
- Santos, F. F. P., Rodrigues, S., & Fernandes, F. a. N. (2009). Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. *Fuel Processing Technology*, *90*(2), 312–316. doi:10.1016/j.fuproc.2008.09.010
- Savaliya, M. L., Patel, J. R., & Dholakiya, B. Z. (2013). International Journal of Chemical Studies A Concise Review on Acid , Alkali and Enzyme Catalyzed Transesterification of Fatty Acid Esters of Glycerol (FAEG) to Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Fuel, *1*(3), 5–19.
- Shahid, E. M., & Jamal, Y. (2011). Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(9), 4732–4745. doi:10.1016/j.rser.2011.07.079
- Singh, A., He, B., Thompson, J., & Van Gerpen, J. (2006). Process Optimization of Biodiesel Production using Alkaline Catalyst. *Applied Engineering in Agriculture*, *22*(4), 597–600.
- Sivasamy, A., Cheah, K. Y., Fornasiero, P., Kemausor, F., Zinoviev, S., & Miertus, S. (2009). Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *ChemSusChem*, *2*(4), 278–300. doi:10.1002/cssc.200800253
- Thamsiroj, T., & Murphy, J. D. (2010). How much of the target for biofuels can be met by biodiesel generated from residues in Ireland? *Fuel*, *89*(11), 3579–3589. doi:10.1016/j.fuel.2010.06.009
- Thirumarimurugan, M., Sivakumar, V. M., Xavier, a. M., Prabhakaran, D., & Kannadasan, T. (2012). Preparation of Biodiesel from Sunflower Oil by Transesterification. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, *2*(6), 441–444. doi:10.7763/IJBBB.2012.V2.151
- Tomasevic, a. V., & Siler-Marinkovic, S. S. (2003). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, *81*(1), 1–6. doi:10.1016/S0378-3820(02)00096-6
- Uzun, B. B., Kılıç, M., Özbay, N., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2012). Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. *Energy*, *44*(1), 347–351. doi:10.1016/j.energy.2012.06.024

- Vicente, G., Martínez, M., & Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource technology*, 92(3), 297–305. doi:10.1016/j.biortech.2003.08.014
- Vicente, G., Martínez, M., & Aracil, J. (2007a). Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresource technology*, 98(9), 1724–33. doi:10.1016/j.biortech.2006.07.024
- Vicente, G., Martínez, M., & Aracil, J. (2007b). Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: a study of the material balance. *Bioresource technology*, 98(9), 1754–61. doi:10.1016/j.biortech.2006.07.023
- Waseem, Muhamad. (2012). *Optimization of Reaction Parametres of Reaction for Biodiesel Production by Chemical and Enzymatic Transesterification*.
- Waseem, Muhammad, Adnan, A., Anwar, F., Mukhtar, H., Raza, M. A., Ahmad, F., & Rashid, U. (2012). Response Surface Methodology: An Emphatic Tool for Optimized Biodiesel Production Using Rice Bran and Sunflower Oils. *Energies*, 5(12), 3307–3328. doi:10.3390/en5093307
- Waseem, Muhammad, Adnan, A., Mahmood, Z., Mukhtar, H., Danish, M., & Ahmad, Z. (2012). Biodiesel production using Eruca Sativa Oil: Optimization and Characterization. *Pakistan journal of botany*, 44(3), 1111–1120.
- Yuan, X., Liu, J., Zeng, G., Shi, J., Tong, J., & Huang, G. (2008). Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. *Renewable Energy*, 33(7), 1678–1684. doi:10.1016/j.renene.2007.09.007
- Yusuf, N. N. a. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub, Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52(7), 2741–2751. doi:10.1016/j.enconman.2010.12.004
- Yusup, S., & Khan, M. A. (2010). Base catalyzed transesterification of acid treated vegetable oil blend for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, 34(10), 1500–1504. doi:10.1016/j.biombioe.2010.04.027
- Zhang, Y., Dubé, M. ., McLean, D. ., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, 90(3), 229–240. doi:10.1016/S0960-8524(03)00150-0

10. ANEXOS

Anexo 1 - Modelo Superficie de Respuesta – Atapour - NaOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

X1= Temperatura de Reacción (°C); X2= Relación Molar Alcohol/Aceite

X3= Concentración de Catalizador (%peso) ; X4= Tiempo de reacción (minutos)

Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	-1.7849074	26.4453103	-0.0675	0.9470797
x1	0.3688542	0.5494084	0.6714	0.5121946
x2	7.6653125	2.4181503	3.1699	0.0063427 **
x3	83.4039352	15.4379869	5.4025	7.334e-05 ***
x4	0.5959306	0.3320339	1.7948	0.0928611 .
x1:x2	0.0889375	0.0266050	3.3429	0.0044499 **
x1:x3	-0.4675000	0.1773670	-2.6358	0.0187155 *
x1:x4	-0.0064417	0.0035473	-1.8159	0.0894223 .
x2:x3	-1.5020833	0.8868350	-1.6938	0.1109684
x2:x4	0.0029167	0.0177367	0.1644	0.8715783
x3:x4	-0.1947222	0.1182447	-1.6468	0.1203891
x1^2	-0.0030167	0.0040640	-0.7423	0.4693755
x2^2	-0.6788542	0.1015997	-6.6817	7.332e-06 ***
x3^2	-20.4074074	4.5155427	-4.5194	0.0004073 ***
x4^2	-0.0013019	0.0018062	-0.7208	0.4821390

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de Análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO	4	449.50	112.375	24.8063	1.834e-06
TWI	6	122.44	20.406	4.5046	0.008377
PQ	4	264.79	66.199	14.6130	4.664e-05
Residuals	15	67.95	4.530		
Lack of fit	10	45.48	4.548	1.0117	0.529107
Pure error	5	22.47	4.495		

Residual standard error: 2.128 on 15 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9249, Adjusted R-squared: 0.8548

F-statistic: 13.19 on 14 and 15 DF, p-value: 5.604e-06

Anexo 2 -Modelo Superficie de Respuesta – Atapour - KOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

X1= Temperatura de Reacción (°C); X2= Relación Molar alcohol/aceite

X3= Concentración de Catalizador (%peso) ; X4= Tiempo de reacción (minutos)

Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1.5466e+01	3.5878e+01	0.4311	0.672558
x1	2.2340e-01	7.4538e-01	0.2997	0.768514
x2	6.0014e+00	3.2807e+00	1.8293	0.087305 .
x3	7.8415e+01	2.0945e+01	3.7439	0.001955 **
x4	3.1612e-01	4.5047e-01	0.7018	0.493571
x1:x2	1.0119e-01	3.6095e-02	2.8034	0.013369 *
x1:x3	-7.1833e-01	2.4063e-01	-2.9852	0.009248 **
x1:x4	-6.6667e-03	4.8127e-03	-1.3852	0.186238
x2:x3	-1.4792e-01	1.2032e+00	-0.1229	0.903787
x2:x4	1.3792e-02	2.4063e-02	0.5731	0.575043
x3:x4	-1.8889e-02	1.6042e-01	-0.1177	0.907832
x1^2	7.0833e-05	5.5136e-03	0.0128	0.989919
x2^2	-7.5292e-01	1.3784e-01	-5.4622	6.554e-05 ***
x3^2	-2.1657e+01	6.1262e+00	-3.5352	0.002999 **
x4^2	-1.5741e-04	2.4505e-03	-0.0642	0.949631

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de Análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO	4	302.13	75.532	9.0584	0.0006290
TWI	6	158.81	26.469	3.1744	0.0324468
PQ	4	332.21	83.052	9.9603	0.0003862
Residuals	15	125.07	8.338		
Lack of fit	10	103.63	10.363	2.4161	0.1711589
Pure error	5	21.45	4.289		

Residual standard error: 2.888 on 15 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.8638, Adjusted R-squared: 0.7367

F-statistic: 6.794 on 14 and 15 DF, p-value: 0.0003417

Stationary point of response surface:

x1	x2	x3	x4
59.2022331	8.6585089	0.7623215	84.0472159

Eigenanalysis:

\$values

[1] 1.025229e-02 -7.906936e-04 -7.562503e-01 -2.166362e+01

\$vectors

	[,1]	[,2]	[,3]	[,4]
x1	0.96536704	0.251359705	0.067898848	0.0165687223
x2	0.06327697	0.026239323	-0.997644877	0.0034961247
x3	-0.01610797	-0.004680251	0.002359109	0.9998565214
x4	-0.25259263	0.967526688	0.009427681	0.0004373359

Anexo 3 – Modelo Superficie de Respuesta – Betiku

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

X1= Temperatura de Reacción (°C); X2= Concentración de Catalizador (%peso)

X3= Tiempo de reacción (minutos) ; X4= Relación Molar alcohol/aceite

Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	92.870000	0.140600	660.5283	< 2.2e-16	***
x1	2.427917	0.070300	34.5366	1.035e-15	***
x2	4.077917	0.070300	58.0075	< 2.2e-16	***
x3	3.012083	0.070300	42.8463	< 2.2e-16	***
x4	6.970417	0.070300	99.1527	< 2.2e-16	***
x1:x2	-1.379375	0.086099	-16.0207	7.638e-11	***
x1:x3	1.144375	0.086099	13.2913	1.057e-09	***
x1:x4	-1.805625	0.086099	-20.9714	1.585e-12	***
x2:x3	-1.415625	0.086099	-16.4418	5.279e-11	***
x2:x4	-4.268125	0.086099	-49.5721	< 2.2e-16	***
x3:x4	-0.341875	0.086099	-3.9707	0.001231	**
x1^2	-2.717396	0.065759	-41.3233	< 2.2e-16	***
x2^2	-4.879896	0.065759	-74.2083	< 2.2e-16	***
x3^2	-0.979896	0.065759	-14.9012	2.131e-10	***
x4^2	-2.942396	0.065759	-44.7448	< 2.2e-16	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de Análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(x1, x2, x3, x4)	4	1924.40	481.10	4056.18	< 2.2e-16
TWI(x1, x2, x3, x4)	6	428.97	71.49	602.77	< 2.2e-16
PQ(x1, x2, x3, x4)	4	881.45	220.36	1857.89	< 2.2e-16
Residuals	15	1.78	0.12		
Lack of fit	10	1.78	0.18	Inf	< 2.2e-16
Pure error	5	0.00	0.00		

Residual standard error: 0.3444 on 15 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9995, Adjusted R-squared: 0.9989

F-statistic: 1948 on 14 and 15 DF, p-value: < 2.2e-16

Stationary point of response surface:

x1 x2 x3 x4

0.5852142 -0.5078966 2.0265089 1.2555572

Eigenanalysis:

\$values

[1] -0.6240038 -1.4271349 -2.8675604 -6.6008842

Anexo 4 – Modelo Superficie de Respuesta – Oliveira - NaOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

temp= Temperatura de Reacción (°C); rmoi= Relación Molar alcohol/aceite

conc= Concentración de Catalizador (%peso) ; treac= Tiempo de reacción (minutos)

Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	93.1066667	49.8569551	1.8675	0.0864433 .
temp	-1.6193333	1.0185110	-1.5899	0.1378419
conc	21.2800000	14.9964776	1.4190	0.1813478
rmoi	2.4066667	2.4994129	0.9629	0.3546042
treac	1.5626667	0.4998826	3.1261	0.0087556 **
temp:conc	0.2305000	0.1541313	1.4955	0.1606173
temp:rmoi	0.0100000	0.0256885	0.3893	0.7038899
temp:treac	-0.0023667	0.0051377	-0.4606	0.6532887
conc:rmoi	0.0900000	0.5137709	0.1752	0.8638629
conc:treac	-0.0053333	0.1027542	-0.0519	0.9594593
rmoi:treac	-0.0093889	0.0171257	-0.5482	0.5935837
temp^2	0.0072875	0.0066741	1.0919	0.2963100
conc^2	-13.8550000	2.6696317	-5.1899	0.0002256 ***
rmoi^2	-0.1554167	0.0741564	-2.0958	0.0579761 .
treac^2	-0.0148278	0.0029663	-4.9988	0.0003099 ***

Signif. codes:	0 '***'	0.001 '**'	0.01 '*'	0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de Análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO	4	256.60	64.151	6.7509	0.0043712
TWI	6	27.88	4.647	0.4890	0.8046356
PQ	4	522.10	130.524	13.7357	0.0001966
Residuals	12	114.03	9.503		
Lack of fit	10	112.75	11.275	17.5581	0.0550580
Pure error	2	1.28	0.642		

standard error: 3.083 on 12 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.8761, Adjusted R-squared: 0.7316

F-statistic: 6.063 on 14 and 12 DF, p-value: 0.001709

Stationary point of response surface:

temp conc rmoi treac

87.319878 1.517691 9.711240 42.377811

Eigenanalysis:

\$values

[1] 0.008501669 -0.014752566 -0.155599911 -13.856106137

\$vectors

[,1] [,2] [,3] [,4]

temp 0.997658926 0.0595680798 0.032545751 0.0083117285

conc 0.008416701 0.0002026245 -0.003001018 -0.9999600552

rmoi 0.034417333 -0.0311157749 -0.998917659 0.0032812763

treac -0.058491651 0.9977391500 -0.033095000 -0.0001908293

Anexo 5 – Modelo Superficie de Respuesta – Yuan - KOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

X1= Relación Molar Alcohol/Aceite; x2= Concentración de Catalizador (%peso)

X3= Tiempo de reacción (minutos) ; x4= Temperatura de Reacción (°C)

Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	-1.5271e+02	4.7361e+01	-3.2244	0.0056733	**
x1	1.3303e+01	6.7401e+00	1.9737	0.0671260	.
x2	1.6647e+02	2.6951e+01	6.1767	1.772e-05	***
x3	2.4655e+00	6.9083e-01	3.5689	0.0027988	**
x4	1.2242e+00	6.2963e-01	1.9443	0.0708577	.
x1:x2	-1.4688e+00	2.5464e+00	-0.5768	0.5726375	
x1:x3	6.4500e-02	5.0929e-02	1.2665	0.2246556	
x1:x4	-3.9125e-02	5.0929e-02	-0.7682	0.4542742	
x2:x3	-5.9375e-01	2.5464e-01	-2.3317	0.0340678	*
x2:x4	1.8750e-03	2.5464e-01	0.0074	0.9942221	
x3:x4	3.0000e-04	5.0929e-03	0.0589	0.9538046	
x1^2	-1.1222e+00	3.9582e-01	-2.8353	0.0125341	*
x2^2	-5.8139e+01	4.5983e+00	-12.6436	2.110e-09	***
x3^2	-1.7610e-02	3.9582e-03	-4.4490	0.0004686	***
x4^2	-1.0585e-02	3.9582e-03	-2.6742	0.0173311	*

---Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de Análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO	4	35.31	8.827	2.1271	0.12776
TWI	6	33.06	5.511	1.3279	0.30465
PQ)	4	674.61	168.652	40.6396	7.021e-08
Residuals	15	62.25	4.150		
Lack of fit	10	59.88	5.988	12.6561	0.00592
Pure error	5	2.37	0.473		

Residual standard error: 2.037 on 15 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9227, Adjusted R-squared: 0.8505

F-statistic: 12.79 on 14 and 15 DF, p-value: 6.87e-06

Stationary point of response surface:

x1 x2 x3 x4

6.294100 1.022527 64.692535 47.201702

Eigenanalysis:

\$values

[1] -0.01018602 -0.01496544 -1.11432440 -58.15023505

\$vectors

[,1] [,2] [,3] [,4]

x1 -0.0210372089 0.030731687 0.99922334 -1.287333e-02

x2 0.0008116995 -0.005463787 -0.01269697 -9.999041e-01

x3 -0.1037538067 0.994048199 -0.03282260 -5.099226e-03

x4 0.9943801711 0.104373791 0.01772532 1.180503e-05

Anexo 6 – Modelo Superficie de Respuesta – Charoenchaitrakool - KOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

X1= Relación Molar alcohol/aceite; x2= Concentración de catalizador (%peso)

X3= Temperatura (° C) ; Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	52.563056	69.240425	0.7591	0.482004
x1	2.083120	1.654785	1.2588	0.263661
x2	-32.976667	12.697199	-2.5972	0.048415 *
x3	1.771667	2.443384	0.7251	0.500899
x1:x2	0.370513	0.271046	1.3670	0.229888
x1:x3	0.030641	0.027105	1.1305	0.309570
x2:x3	0.909000	0.211416	4.2996	0.007719 **
x1^2	-0.223291	0.036168	-6.1736	0.001624 **
x2^2	-10.805000	2.200489	-4.9103	0.004435 **
x3^2	-0.026450	0.022005	-1.2020	0.283179

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de Análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO	3	4.161	1.3871	1.2413	0.387349
TWI	3	24.173	8.0577	7.2110	0.028942
PQ	3	64.893	21.6308	19.3579	0.003501
Residuals	5	5.587	1.1174		
Lack of fit	3	5.412	1.8039	20.5690	0.046719
Pure error	2	0.175	0.0877		

Residual standard error: 1.057 on 5 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9435, Adjusted R-squared: 0.8417

F-statistic: 9.27 on 9 and 5 DF, p-value: 0.01227

Stationary point of response surface:

x1 x2 x3

9.2695313 0.9651509 55.4445515

Eigenanalysis:

\$values

[1] -0.004841068 -0.222560216 -10.827339314

\$vectors

[,1] [,2] [,3]

x1 0.1066678 0.9941426 0.01739158

x2 0.0436320 0.0127944 -0.99896574

x3 0.9933369 -0.1073163 0.04201168

Anexo 7 – Modelo Superficie de Respuesta – Mansourpoor – KOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

X1= Temperatura ($^{\circ}$ C); x2= Relación Molar alcohol/aceite;

X3= Concentración de catalizador (%peso) ; Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	10.3328475	16.2784956	0.6348	0.5398387
x1	1.0421110	0.3789943	2.7497	0.0204897 *
x2	9.5362179	1.7105531	5.5749	0.0002358 ***
x3	56.6199828	17.6679324	3.2047	0.0094167 **
x1:x2	-0.0198125	0.0206115	-0.9612	0.3590991
x1:x3	-0.1138750	0.2061147	-0.5525	0.5927504
x2:x3	-0.5250000	1.0305733	-0.5094	0.6215065
x1^2	-0.0060992	0.0030763	-1.9827	0.0755365 .
x2^2	-0.5737533	0.0769067	-7.4604	2.159e-05 ***
x3^2	-33.3399363	7.6906728	-4.3351	0.0014777 **

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de Análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(x1, x2, x3)	3	76.630	25.5434	1.8789e+01	0.0001966
TWI(x1, x2, x3)	3	2.024	0.6746	4.9620e-01	0.6930074
PQ(x1, x2, x3)	3	94.659	31.5530	2.3210e+01	8e-05
Residuals	10	13.595	1.3595		
Lack of fit	5	13.595	2.7189	3.2025e+27	< 2.2e-16
Pure error	5	0.000	0.0000		

No se reporta la tabla de análisis de Varianza en la investigación consultada.

Residual standard error: 1.166 on 10 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9273, Adjusted R-squared: 0.8618

F-statistic: 14.17 on 9 and 10 DF, p-value: 0.0001399

Stationary point of response surface:

x1	x2	x3
68.0029354	6.8254942	0.6792569

Eigenanalysis:

\$values

[1] -0.005843886 -0.571808310 -33.342136676

\$vectors

	[,1]	[,2]	[,3]
x1	0.999859097	-0.016699145	-0.001710310
x2	-0.016712333	-0.999828246	-0.008011019
x3	-0.001576239	0.008038473	-0.999966449

Anexo 8 – Modelo Superficie de Respuesta – Atapour+Oliveira - NaOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

rmoi= Relación Molar alcohol/aceite; conc= Concentración de catalizador (%peso)

treac = Tiempo de reacción (minutos) ; temp= Temperatura de Reacción (°C)

Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	11.6934947	32.1376490	0.3639	0.7177904
temp	0.3988444	0.6491774	0.6144	0.5422755
conc	28.4027077	12.3429969	2.3011	0.0264161 *
rmoi	6.0196675	2.3694666	2.5405	0.0148540 *
treac	1.1447728	0.4863804	2.3537	0.0233446 *
temp:conc	0.0986429	0.1577199	0.6254	0.5350720
temp:rmoi	-0.0024384	0.0271240	-0.0899	0.9287944
temp:treac	-0.0025726	0.0045824	-0.5614	0.5774961
conc:rmoi	-0.2102716	0.5956223	-0.3530	0.7258329
conc:treac	-0.2029859	0.1069376	-1.8982	0.0645598 .
rmoi:treac	0.0014541	0.0193675	0.0751	0.9405064
temp^2	-0.0048234	0.0047649	-1.0123	0.3172077
conc^2	10.1609028	2.5453993	-3.9919	0.0002579 ***
rmoi^2	-0.3069034	0.0851365	-3.6048	0.0008219 ***
treac^2	-0.0073863	0.0024971	-2.9580	0.0050674 **

---Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

2

Tabla de Análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO	4	962.24	240.559	11.6157	1.934e-06
TWI	6	165.65	27.608	1.3331	0.2641016
PQ	4	570.64	142.659	6.8885	0.0002338
Residuals	42	869.81	20.710		
Lack of fit	35	846.05	24.173	7.1219	0.0057911
Pure error	7	23.76	3.394		

Residual standard error: 4.551 on 42 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.6613, Adjusted R-squared: 0.5484
F-statistic: 5.858 on 14 and 42 DF, p-value: 3.822e-06
Stationary point of response surface:

temp	conc	rmoi	treac
31.0536049	0.8348013	9.5435864	61.5535875

Eigenanalysis:

\$values

[1]	-0.003467714	-0.007467862	-0.305802696	-10.163277592
-----	--------------	--------------	--------------	---------------

Anexo 9 – Modelo Superficie de Respuesta –Ajustado Atapour -Oliveira - NaOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

rmoi= Relación Molar alcohol/aceite; conc= Concentración de catalizador (%peso)

treac = Tiempo de reacción (minutos) ; temp= Temperatura de reacción (°C)

Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	20.8203915	25.3291385	0.8220	0.4160777	
temp	0.5352475	0.5042993	1.0614	0.2950510	
conc	22.9426120	9.6301743	2.3824	0.0221736	*
rmoi	4.7859571	1.9033829	2.5144	0.0161571	*
treac	0.9300216	0.3977530	2.3382	0.0245989	*
temp:conc	0.0562117	0.1260831	0.4458	0.6581849	
temp:rmoi	0.0109243	0.0210820	0.5182	0.6072580	
temp:treac	-0.0022425	0.0036274	-0.6182	0.5400309	
conc:rmoi	-0.2455343	0.4655686	-0.5274	0.6009132	
conc:treac	-0.1054227	0.0855766	-1.2319	0.2253588	
rmoi:treac	0.0013964	0.0150550	0.0928	0.9265753	
temp^2	-0.0062504	0.0036988	-1.6898	0.0990384	.
conc^2	-8.9771850	2.0684969	-4.3400	9.783e-05	***
rmoi^2	-0.2871711	0.0695439	-4.1294	0.0001857	***
treac^2	-0.0064006	0.0020191	-3.1700	0.0029646	**

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de análisis de Varianza

Response: yield

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO	4	948.57	237.144	19.2147	8.381e-09
TWI	6	153.36	25.560	2.0710	0.07903
PQ	4	440.65	110.162	8.9260	3.230e-05
Residuals	39	481.33	12.342		
Lack of fit	32	457.57	14.299	4.2128	0.02732
Pure error	7	23.76	3.394		

Residual standard error: 3.513 on 39 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.7622, Adjusted R-squared: 0.6768

F-statistic: 8.928 on 14 and 39 DF, p-value: 2.991e-08

Stationary point of response surface:

temp conc rmoi treac

44.5011533 0.9549329 8.9120609 57.9634521

Eigenanalysis:

[1] -0.004816429 -0.007337143 -0.285536544 -8.979316931

\$vectors

[,1] [,2] [,3] [,4]

temp 0.708914876 0.70505350 0.018149428 0.003139729

conc 0.006236969 -0.00218268 0.014147671 -0.999878082

rmoi 0.009258355 0.01648858 -0.999721427 -0.014123697

treac -0.705205702 0.70895904 0.005245083 -0.005872287

Residuals:

Min 1Q Median 3Q Max

-6.2949 -1.9630 -0.4515 1.9536 7.9901

Anexo 10 – Modelo Superficie de Respuesta Atapour - Yuan - KOH

Modelo con Datos Reales

Donde

X1= Temperatura de Reacción (°C) ; X2= Relación Molar alcohol/aceite;

X3= Concentración de catalizador (%peso); X4 = Tiempo de reacción (minutos) ;

Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	10.9417048	53.9413108	0.2028	0.8401709
x1	0.9861538	0.9244187	1.0668	0.2917600
x2	3.5472278	5.4521291	0.6506	0.5186044
x3	84.9773172	32.4213750	2.6210	0.0119146 *
x4	-0.3312982	0.7536767	-0.4396	0.6623481
x1:x2	0.0502935	0.0556135	0.9043	0.3706313
x1:x3	-0.5160598	0.3311803	-1.5582	0.1261813
x1:x4	-0.0011051	0.0069204	-0.1597	0.8738381
x2:x3	-0.7641923	2.0442009	-0.3738	0.7102832
x2:x4	0.0257571	0.0424576	0.6067	0.5471284
x3:x4	-0.1183178	0.2658067	-0.4451	0.6583616
x1^2	-0.0060038	0.0059378	-1.0111	0.3173636
x2^2	-0.3620287	0.2350657	-1.5401	0.1305350
x3^2	-27.5807349	7.7334577	-3.5664	0.0008723 ***
x4^2	0.0021914	0.0040824	0.5368	0.5940631

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(x1, x2, x3, x4)	4	951.91	237.977	7.5646	9.480e-05
TWI(x1, x2, x3, x4)	6	54.08	9.014	0.2865	0.940332
PQ(x1, x2, x3, x4)	4	483.01	120.754	3.8384	0.009101
Residuals	45	1415.67	31.459		
Lack of fit	35	1391.86	39.767	16.7009	2.475e-05
Pure error	10	23.81	2.381		

Residual standard error: 5.609 on 45 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.5126, Adjusted R-squared: 0.361
F-statistic: 3.381 on 14 and 45 DF, p-value: 0.0009457
Stationary point of response surface:

x1	x2	x3	x4
160.0317233	16.6739596	-0.2137726	12.1814056

Eigenanalysis:

\$values

[1] 0.003111192 -0.001546913 -0.359509836 -27.588630553

\$vectors

	[1]	[2]	[3]	[4]
x1	0.240474242	0.967267095	0.08049384	0.009340708
x2	0.056080334	0.068803445	-0.99595404	0.014022265
x3	-0.005104576	-0.009479409	0.01313490	0.999855769
x4	0.969020680	-0.244070880	0.03773272	0.002137485

Anexo 11 – Modelo Superficie de Respuesta –Ajustado Atapour - Yuan - KOH

Modelo con Datos Reales

Donde

X1= Temperatura de Reacción (°C) ; X2= Relación Molar alcohol/aceite;

X3= Concentración de catalizador (%peso); X4 = Tiempo de reacción (minutos) ;

Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	23.6684680	49.5647531	0.4775	0.635351
x1	0.7770534	0.8491812	0.9151	0.365147
x2	3.0636355	4.9950720	0.6133	0.542815
x3	58.3830216	30.8970043	1.8896	0.065411 .
x4	-0.0722320	0.6951735	-0.1039	0.917717
x1:x2	0.0627393	0.0510838	1.2282	0.225914
x1:x3	-0.2834186	0.3123669	-0.9073	0.369177
x1:x4	-0.0020594	0.0063446	-0.3246	0.747022
x2:x3	-0.0322791	1.8866734	-0.0171	0.986427
x2:x4	0.0224139	0.0388943	0.5763	0.567365
x3:x4	-0.1787635	0.2441811	-0.7321	0.467993
x1^2	-0.0064514	0.0054393	-1.1861	0.241954
x2^2	-0.4120166	0.2158553	-1.9088	0.062829 .
x3^2	-21.2349430	7.3700519	-2.8812	0.006101 **
x4^2	0.0011520	0.0037533	0.3069	0.760335

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de análisis de Varianza

Response: yield

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(x1, x2, x3, x4)	4	937.33	234.333	8.8829	2.391e-05
TWI(x1, x2, x3, x4)	6	62.63	10.438	0.3957	0.87783
PQ(x1, x2, x3, x4)	4	318.90	79.725	3.0222	0.02753
Residuals	44	1160.73	26.380		
Lack of fit	34	1136.92	33.439	14.0431	5.616e-05
Pure error	10	23.81	2.381		

Residual standard error: 5.136 on 44 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.5319, Adjusted R-squared: 0.3829

F-statistic: 3.571 on 14 and 44 DF, p-value: 0.00061

Anexo 12 – Modelo Superficie de Respuesta – Mansourpour Charoentarikool - KOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

X1= Temperatura de reacción (°C); X2= Relación Molar alcohol/aceite;

X3= Concentración de catalizador (%peso); Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. t value	Pr(> t)	
(Intercept)	83.0439104	14.4167725	5.7602	5.293e-06 ***
x1	0.2165602	0.4054854	0.5341	0.598006
x2	2.4127292	1.5793096	1.5277	0.139139
x3	-19.5664954	11.2506590	-1.7391	0.094311 .
x1:x2	0.0130387	0.0313485	0.4159	0.681011
x1:x3	0.6057581	0.2161505	2.8025	0.009653 **
x2:x3	0.7313964	0.4355156	1.6794	0.105535
x1^2	-0.0064377	0.0039151	-1.6443	0.112630
x2^2	-0.2178527	0.0484651	-4.4950	0.000138 ***
x3^2	-11.1096369	3.2504605	-3.4179	0.002168 **

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO	3	60.982	20.327	5.8154	0.0037008
TWI	3	28.677	9.559	2.7348	0.0648796
PQ	3	112.782	37.594	10.7552	0.0001004
Residuals	25	87.385	3.495		
Lack of fit	18	87.210	4.845	193.3578	1.044e-07
Pure error	7	0.175	0.025		

Stationary point of response surface:

x1	x2	x3
----	----	----

27.88836654	6.53104809	0.09468778
-------------	------------	------------

Eigenanalysis:

\$values

[1]	0.003118175	-0.206918082	-11.130127382
-----	-------------	--------------	---------------

\$vectors

	[,1]	[,2]	[,3]
--	------	------	------

x1	0.99646018	0.07954980	0.02718336
----	------------	------------	------------

x2	0.07862745	-0.99634221	0.03346515
----	------------	-------------	------------

x3	0.02974607	-0.03120934	-0.99907014
----	------------	-------------	-------------

Anexo 13 – Modelo Superficie de Respuesta Ajustado

– Mansourpour Charoentarikool - KOH

Modelo con Datos Reales

Donde las equivalencias corresponden a

X1= Temperatura de reacción (°C); X2= Relación Molar acohol/aceite;

X3= Concentración de catalizador (%peso); Yield = Rendimiento (% peso)

Test de significancia para Coeficientes de la Regresión

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	68.6469383	12.1436823	5.6529	9.378e-06 ***
x1	0.5241484	0.3350240	1.5645	0.131354
x2	3.9451833	1.3289639	2.9686	0.006878 **
x3	-16.5530143	9.0933189	-1.8203	0.081744 .
x1:x2	-0.0059583	0.0257174	-0.2317	0.818832
x1:x3	0.6400273	0.1742766	3.6725	0.001264 **
x2:x3	0.6712141	0.3510446	1.9120	0.068406 .
x1^2	-0.0086305	0.0031954	-2.7009	0.012754 *
x2^2	-0.2379921	0.0394188	-6.0375	3.708e-06 ***
x3^2	-13.3562045	2.6738698	-4.9951	4.722e-05 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tabla de análisis de Varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO	3	60.003	20.001	8.8578	0.0004366
TWI	3	31.422	10.474	4.6386	0.0111696
PQ	3	137.412	45.804	20.2850	1.182e-06
Residuals	23	51.934	2.258		
Lack of fit	16	51.759	3.235	129.1025	4.461e-07
Pure error	7	0.175	0.025		

Residual standard error: 1.503 on 23 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.815, Adjusted R-squared: 0.7426

F-statistic: 11.26 on 9 and 23 DF, p-value: 1.597e-06

Stationary point of response surface:

x1	x2	x3
----	----	----

120.606245	10.346481	2.530022
------------	-----------	----------

Eigenanalysis:

\$values

[1] -8.504489e-04 -2.295301e-01 -1.337245e+01